

BEITRÄGE ZUR CHEMIE
der
Aluminium-Stickstoff-Verbindungen
und
NMR-Untersuchungen
an
Hydrido-, Halogeno- und Aminoalanen

Peter Wolfgardt

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551910_0063

Beiträge zur Chemie
der
Aluminium-Stickstoff-Verbindungen
und
NMR-Untersuchungen
an
Hydrido-, Halogeno- und Aminoalanen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Peter Wolfgardt

aus

München

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 12. 1975

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1973 bis Juli 1975 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für sein
Wohlwollen und die Anregungen zu dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Beschreibung der Ergebnisse	5
2.1 NMR-Untersuchungen am Tetrahydroaluminat und seinen Substitutionsprodukten	5
2.1.1 ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an Alanaten, Vorbemerkungen	5
2.1.2 Messungen an Tetrahydroaluminaten	10
2.1.3 Substituierte Alanate	16
2.1.3.1 Darstellung und Eigenschaften	16
2.1.3.2 Spektroskopische Daten	21
2.1.3.3 Kopplungen	25
2.2 Spektroskopische Untersuchungen an Alanen und Aminoalanen	28
2.2.1 NMR- und Leitfähigkeitsmessungen an AlCl_3 und AlBr_3	28
2.2.2 Untersuchung monomerer Aminoalane	39
2.2.3 Untersuchungen an Amin-Alanen und Aminoalanen	48
2.2.3.1 Synthese	48
2.2.3.2 NMR-Daten	49
2.2.3.3 IR-Spektren	58
2.2.3.4 Massenspektren	62
2.3 Umsetzung von Aluminiumhydriden mit primären und sekundären Aminen	63
2.3.1 Reaktion von Alan mit primären Aminen	63
Spektroskopische Untersuchungen	73
2.3.2 Umsetzung von Dialkylaminoalanen mit primären Aminen	82
Spektroskopische Untersuchung von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ und $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$	85
2.3.3 Umsetzung von Iminoalanen mit Dimethylamin	88
2.3.4 Zur Darstellung von $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$	90

	<u>Seite</u>
2.3.5 Reaktion von Alanen und Aminoalanen mit Methylamin im Molverhältnis 2:1; Aufbau des AlN-Adamantangerüsts	93
2.3.6 Amino- und Imino-halogenoalane	99
Amino-halogenoalane	99
t-Butylimino-halogenoalane	101
i-Propylimino-chloroalan	104
Umsetzungen von $(\text{AlHNET})_8$ mit HgCl_2	106
Bis(dimethylamino-halogenoalanyl)- methylamine	109
Zusammenfassung	111
2.3.7 Untersuchungen zum Ligandenaustausch bei Amin-Alanen, Amino- und Iminoalanen	112
2.3.8 Strukturen und Bindungsverhältnisse bei Aluminium-Stickstoff-Verbindungen	127
3. Beschreibung der Versuche	132
Allgemeines zur Arbeitstechnik	132
Literaturpräparate	136
Versuchsbeschreibung:	
1. Reaktivität von AlH_2NMe_2 gegen- über $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgO und HgS	142
2. Darstellung von LiAlHX_3 (X = Me, NMe_2 , OMe, SMe)	142
3. Darstellung von LiAlX_4 (X = NMe_2 , OMe)	144
4. Darstellung von $\text{LiAlH}_{4-n}\text{X}_n$ (X = Cl, Br; n = 1, 2, 3)	144
5. Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$	145
6. Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ mit LiH und LiAlH_4	146
7. Reaktion von $(\text{AlHClNMe}_2)_n$ mit MeNH_2 im Molverhältnis 1:1	147
8. Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlBr})_2\text{NMe}]_2$	147
9. Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlJ})_2\text{NMe}]_2$	148
10. Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$	149
11. Pyrolyse von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$	153
12. Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ mit HgX_2 (X = Cl, Br, J)	154

	<u>Seite</u>
13. Versuche zur Methylierung von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$	155
14. Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ mit Me_2NH	155
15. Reaktion von $\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNH_2	156
16. Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$	157
17. Darstellung von $\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$	161
18. Darstellung von $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$	162
19. Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{HNBu}^t\text{SiMe}_3$	165
20. Darstellung von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$	166
21. Pyrolyse von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$	167
22. Darstellung von $(\text{AlDNBu}^t)_4$	167
23. Reaktion von $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit Bu^tNH_2	171
24. Umsetzung von $(\text{AlH}_2\text{NPr}^i)_2$ mit Bu^tNH_2	174
25. Darstellung von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$	175
26. Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit Me_2NH	175
27. Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit HgCl_2	176
28. Darstellung von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$	178
29. Darstellung von $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$	180
30. Pyrolyse von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$	181
31. Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit HgBr_2	182
32. Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit HgJ_2	183
33. Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Bu^tNH_2 im Molverhältnis 1:1,25	186
34. Darstellung von $(\text{AlHNPr}^i)_6$	188
35. Umsetzung von $(\text{AlHNPr}^i)_6$ mit HgCl_2 und HgBr_2	190
36. Darstellung von $(\text{AlClNPr}^i)_4$	192
37. Darstellung von $(\text{AlHNEt})_8$	194
38. Umsetzung von $(\text{AlHNEt})_8$ mit 2HgCl_2	199
39. Darstellung von $[(\text{AlClNEt})_4(\text{AlCl}_2\text{NHEt})_2]$	201
40. Reaktivität von $(\text{AlHNPr}^i)_6$ und $(\text{AlHNEt})_8$ gegen Me_2NH	203
41. Darstellung von $(\text{AlHNMe})_n$	204
42. H/D-Austauschversuche	205
43. Kinetische Untersuchungen	211
Anhang	214
Zusammenfassung	217
Literaturverzeichnis	221

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

R:	Organischer Rest
Me:	Methyl
Et:	Äthyl
Pr ⁱ :	iso-Propyl
Bu ^t :	tertiär-Butyl
NMR:	Kernmagnetische Resonanz
δ :	Chemische Verschiebung
$\Delta h_{1/2}$:	Halbhöhensignalbreite
J:	Kopplungskonstante
H:	Magnetfeldstärke
P:	Parameter
IR:	Infrarot
st:	stark
m:	mittel
w:	wenig intensiv
Sch:	Schulter
EN:	Elektronegativität
DK:	Dielektrizitätskonstante
Fp.:	Schmelzpunkt
T:	Wärmezufuhr
Kat.:	Katalysator
I:	Intensität
E:	Element
M:	Metall

1. Einleitung und Problemstellung

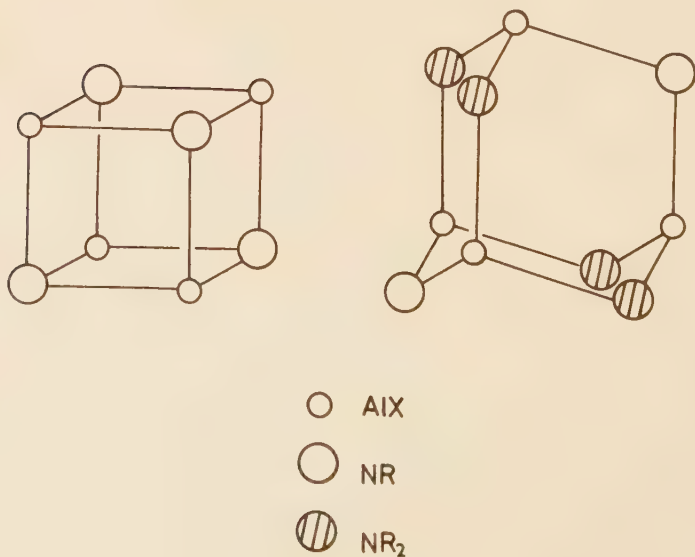
Die Strukturchemie von Aluminium-Stickstoff-Verbindungen unterscheidet sich von derjenigen der Bor-Stickstoff-Verbindungen vor allem dadurch, daß kleine Koordinationszahlen vermieden und höhere als vier nicht ungewöhnlich sind. So ist schon im Falle der Alan-Addukte das Aluminium in der Lage, unter Einbeziehung energetisch tiefliegender d-Bahnfunktionen seine Koordinationszahl über 4 hinaus auf 5 bzw. 6 zu erhöhen (z.B. beim $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ ¹⁾). Den meist monomeren Aminoborane X_2BNR_2 stehen die di- und trimeren Aminoalane $(\text{X}_2\text{AlNR}_2)_n$ mit Koordinationszahl 4 am Aluminium gegenüber. Nur wo sterische Verhältnisse eine Oligomerisierung nicht zulassen, beobachtet man monomere Aminoalane (z.B. $\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_3$ ²⁾), die somit die Ausnahme von der Regel sind. Einfache BN-Ringverbindungen, die sich von primären Aminen ableiten, haben in der Aluminium-Chemie bisher kein Äquivalent ³⁾). Sie bilden vielmehr flächenhafte Netzstrukturen oder dreidimensionale, in sich geschlossene AlN-Käfigstrukturen aus. Diese Unterschiede zwischen BN- und AlN-Verbindungen können durch die größere Polarität der AlN-Bindung, sowie durch das Fehlen von π -Bindungsanteilen in der Bindung zum Stickstoff erklärt werden. Zu Beginn dieser Arbeit waren zwei AlN-Käfigverbindungen bekannt, die wegen ihrer relativ kurzen AlN-Bindungslängen Aufmerksamkeit auf sich lenkten. Die eine Verbindung ist $(\text{PhAlNPh})_4$, dessen röntgenstruktur-analytische Untersuchung das Vorliegen eines AlN-Kuban-Gerüsts aufzeigte ^{4) 5)}). Seine AlN-Bindungen sind $1,91 \text{ \AA}$ lang (Summe der kovalenten Radien: $1,97 \text{ \AA}$). Die andere Verbindung mit Käfigstruk-

tur, das Bis(methylimino)-tetrakis(dimethylamino)-tetraaluminium-tetrachlorid wurde von H. NÖTH und P. KONRAD ⁶⁾ bei der katalytischen Pyrolyse von $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AlCl}]_n$ erhalten:



Der vermutete Adamantan-Typ des AlN-Gerüsts wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt ⁷⁾. Wichtigstes Merkmal dieser Struktur ist die planare Methylimido-Gruppe mit einem AlN-Bindungsabstand von 1,79 Å, was einen gewissen π -Bindungsanteil wahrscheinlich macht.

Abb. 1 AlN-Gerüste vom Kuban- und Adamantan-Typ



Insgesamt sind jedoch die bisher vorliegenden strukturellen und spektroskopischen Untersuchungsergebnisse an AlN-Verbindungen sehr spärlich. Vergleichende Betrachtungen der AlN-Verbindungen untereinander und mit BN-Verbindungen müssen daher fragmentarisch bleiben.

Um mehr Informationen über die Natur der AlN-Bindung in Amino- und Iminoalanen zu erhalten, galt es, die bekannten AlN-Käfige durch neue Synthesewege besser zugänglich zu machen und darüber hinaus neue Verbindungen mit Käfigstruktur darzustellen. Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit den Aluminium-Hydriden der Vorzug gegeben, da sich diese am besten für weitere Reaktionen, z.B. Substitutionen, eignen. Die spektroskopische Untersuchung der Verbindungen sollte sich anschließen, wobei als neue Hilfsmittel die ^{14}N - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie eingesetzt werden sollten. Dazu mußten auch Erfahrungen an einfachen Alanen gesammelt werden.

Zusätzlich wurden substituierte Alanate in die NMR-spektroskopischen Untersuchungen mit einbezogen.

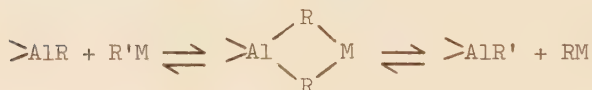
Sowohl Aminoalane wie auch Alanate wurden bereits in der Synthese als selektive Reduktionsmittel eingesetzt 8) 9). Für ein besseres Verständnis des Reaktionsablaufs ist daher die genaue Kenntnis der Spezies in Lösung wichtig.

Ausgangspunkte zur Darstellung von AlN-Verbindungen aller Art bilden Aluminium-Hydride und Organoaluminium-

um-Verbindungen. Zum Beispiel sind durch Reaktionen mit protonenaktiven Substanzen EH eine Vielzahl von Al-Verbindungen relativ leicht zugänglich ¹⁰⁾:



Ligandenaustauschreaktionen an Al-Verbindungen wurden ebenfalls häufig zur Synthese von AlN-Verbindungen angewendet ¹¹⁾.



Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Reaktivität von Aminoalanen zeigte es sich, daß beide Reaktionsarten oft nebeneinander ablaufen. Es war daher notwendig, ihre relative Bedeutung für die Produktbildung aufzuklären, sowie Informationen über das dynamische Verhalten der AlN-Bindung zu gewinnen.

2. Beschreibung der Ergebnisse

2.1 NMR-Untersuchungen am Tetrahydroaluminat und seinen Substitutionsprodukten

2.1.1 ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an Alanaten

Vorbemerkungen

Obgleich die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie noch relativ jung ist, hat sie bereits vielfache Anwendung zur Lösung chemischer Probleme gefunden ^{12 - 58}). Das Element Aluminium ist ein Reineisotop, seine Kerne sind dem NMR-Experiment zugänglich und sie besitzen eine relativ große Empfindlichkeit (20,6% der des ^1H). Die chemische Verschiebung wird beim ^{27}Al , wie bei den anderen resonanzfähigen Atomkernen, durch die erweiterte RAMSEY-Formel beschrieben ⁵⁹):

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_d + \sigma_N \quad (\text{I})$$

Der Term σ_d , auch diamagnetischer Term genannt, wurde vom LAMB ⁶⁰) abgeleitet, und beschreibt die Abschirmung des Kerns bei kugelförmiger elektronischer Umgebung. Störungen der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung durch benachbarte Atome finden ihren Ausdruck im paramagnetischen Term σ_p , während in σ_N die Einflüsse der weiter entfernten Molekülbereiche berücksichtigt sind. σ_p kann durch die folgende For-

mel ausgedrückt werden ⁶¹⁾:

$$G_p = - \frac{2e^2\hbar^2}{3m^2c^2} \frac{1}{\Delta E} \left[\left\langle \frac{1}{r_{3p}^3} \right\rangle P_p + \left\langle \frac{1}{r_{3d}^3} \right\rangle P_d \right] \quad (II)$$

ΔE : mittlere Anregungsenergie; r : mittlerer Radius für 3p- und 3d-Orbitale; P : Population der 3p- und 3d-Orbitale.

Jedoch ist die Berechnung von chemischen Verschiebungen dadurch erschwert, daß über die mittlere Anregungsenergie ΔE keine direkten Informationen erhältlich sind. So liegt bisher nur eine Berechnung der chemischen Verschiebung des Ions AlH_4^- von O'REILLY ¹³⁾ vor, dessen Ergebnis mit dem beobachteten Wert größenordnungsmäßig übereinstimmt.

Daß dem paramagnetischen Term σ_p der entscheidende Einfluß auf die chemische Verschiebung zukommt, folgerten KIDD und TRUAX ²⁶⁾ aus Messungen an Tetrahalogenoalanaten.

Gute Ergebnisse liefert die Berechnung von relativen chemischen Verschiebungen mit der Methode der paarweise additiven Parameter (PAP). MALINOWSKI ²⁹⁾ konnte mit ihr den Gang der chemischen Verschiebungen bei gemischten Tetrahalogenoalanaten erklären. Theoretisch wurde die PAP-Methode von VLADIMIROFF und MALINOWSKI ⁶²⁾ begründet, die σ_p zum Ausgangspunkt

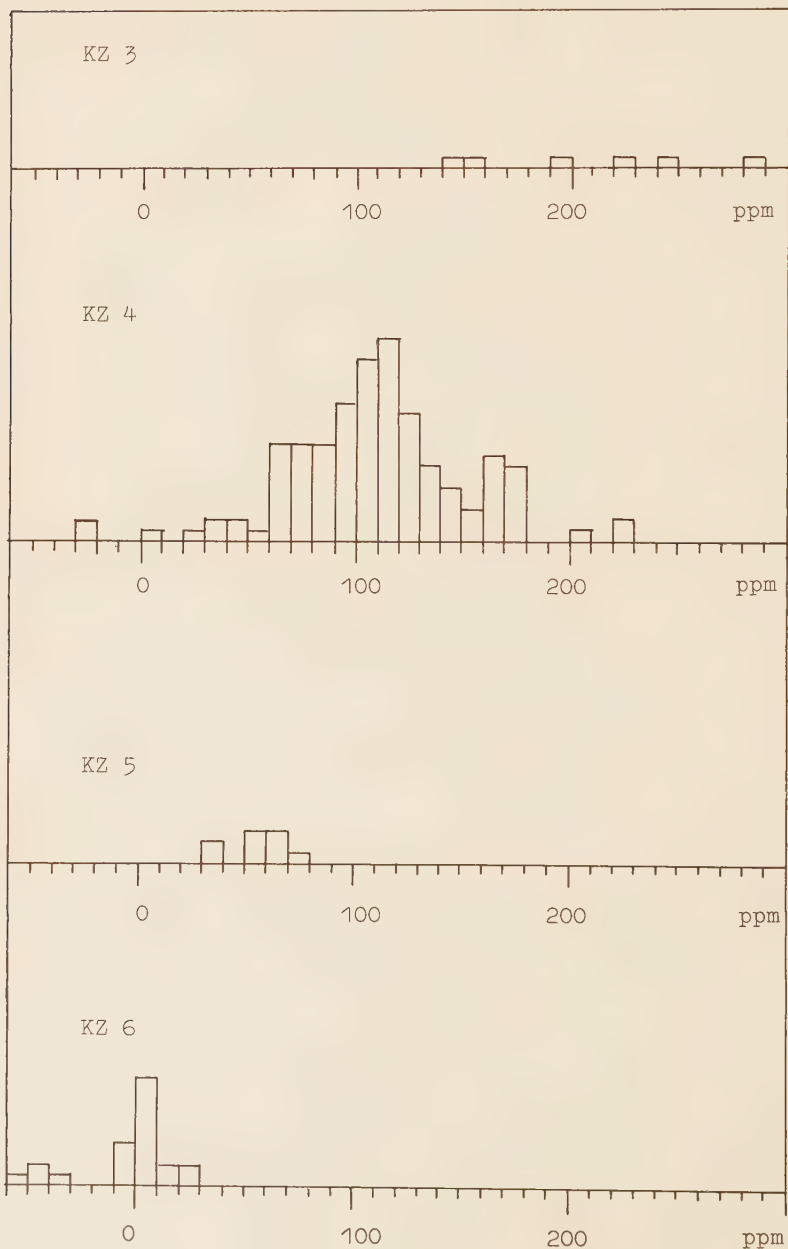
ihrer Überlegungen nahmen.

HARAGUCHI und FUJIWARA ³⁰⁾ wiesen als erste darauf hin, daß Verbindungen mit KZ = 4 und 6 am Aluminium jeweils typische Bereiche der chemischen Verschiebungen zukämen. Die Meßwerte von VRIESEN und JELLINEK ³⁶⁾ für $AlX_3 \cdot 2 PR_3$ (X = Cl, Br; R = Me, Et) ließen erwarten, daß im allgemeinen die Abschirmung des ^{27}Al -Kerns mit zunehmender Koordination wachsen müßte. Tatsächlich ließ sich zeigen, daß mit Erhöhung der KZ von 3 auf 6 ein stetiges Ansteigen der Kernabschirmung einhergeht ⁴⁷⁾. Abb. 2, in der alle bisher gemessenen chemischen Verschiebungen diamagnetischer Substanzen eingegangen sind, zeigt, daß man durchaus berechtigt ist, von charakteristischen Verschiebungsbereichen für die einzelnen Koordinationszahlen zu sprechen, wenn auch die kleine Anzahl von Meßwerten für Al-Verbindungen mit KZ = 3 und 5 sowie gewisse Überlappungen der Verschiebungsbereiche zu berücksichtigen sind.

Als Kern mit der Spinquantenzahl $I = 5/2$ besitzt ^{27}Al ein Quadrupolmoment Q, das direkten Einfluß auf die Linienbreite hat ⁴³⁾:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{d^2 v}{dz^2} \right)^2 \tau_c \quad (III)$$

Abb. 2 Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen in der
 ^{27}Al -NMR-Spektroskopie von der Koordinationszahl
1 Meßwert = 2 mm Höhe



Je größer der elektrische Feldgradient (d^2v/dz^2) am Kernort ist, desto kürzer sind die Relaxationszeiten T_1 und T_2 , und desto größer ist die Linienbreite eines Signals. Die Symmetrie der Elektronendichte um einen Atomkern ist direkt von der geometrischen Anordnung der Liganden um das Atom abhängig. Sind sie gleichartig, dann ist der Feldgradient im Vergleich zu verschiedenartiger Substitution bei gleicher Koordinationszahl gering. Dementsprechend wies schon O'REILLY ¹³⁾ darauf hin, daß bei tetraedrischen AlX_4^- und oktaedrischen AlX_6^- -Komplexen des Aluminiums besonders schmale Linienbreiten beobachtet werden. Andererseits spricht die Linienbreite empfindlich auf kleine Verzerrungen der kubischen Symmetrie an. Die sogenannte Korrelationszeit τ_c ist ein Maß für die molekulare Beweglichkeit des untersuchten Teilchens. Sie ist umgekehrt proportional dem Molekülradius a und der Viskosität η des umgebenden Mediums:

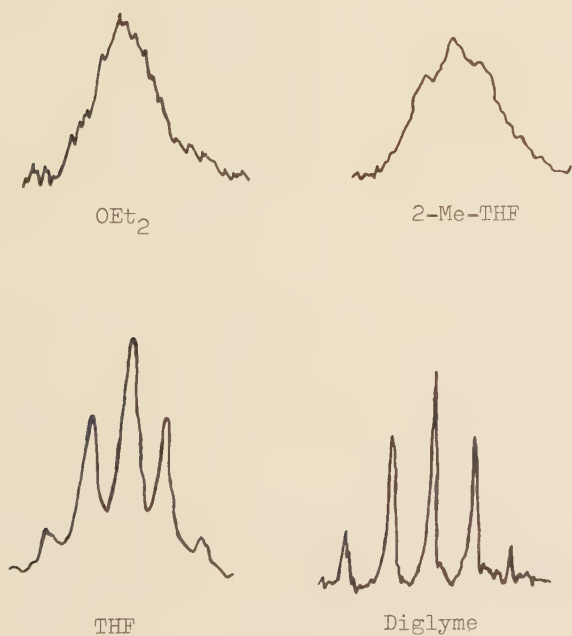
$$\tau_c \quad \sim (a^3 \eta) \quad (IV)$$

2.1.2 Messungen an Tetrahydroaluminaten

LiAlH_4 war und ist Gegenstand zahlreicher physikalisch-chemischer Untersuchungen. Die tetraedrische Symmetrie um das Al wird durch Röntgenstrukturanalyse auch im festen Zustand bestätigt ⁶³⁾. IR- und RAMAN-Spektren ⁶⁴⁾ gleicher ätherischer Lösungen belegen ebenfalls die Anwesenheit von tetraedrischen AlH_4^- -Ionen, obschon ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Diäthyläther eine von der Konzentration abhängige Assoziation anzeigen ⁶⁵⁾. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen von ASHBY e.a. ⁶⁶⁾ an THF-Lösungen ließen sich dahingehend interpretieren, daß mit zunehmender Konzentration der Anteil der Ionenpaare und Tripelionen im Vergleich zu den freien Ionen zunimmt. LiAlH_4 und NaAlH_4 liegen hauptsächlich als solvensgetrennte Ionenpaare vor, während beim $(\text{NBu}_4)\text{AlH}_4$ die Ionenpaare engsten Kontakt haben. Unsere ^{27}Al -NMR-Messungen an MAlH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{NBu}_4$) in verschiedenen Lösungsmitteln zeigen eine Abhängigkeit der Linienbreite sowohl vom Kation, als auch vom Lösungsmittel. Wird das Kation besser solvatisiert, so verbessert sich auch die Auflösung des Quintetts (s. Abb. 3). Na^+ ist schlechter solvatisiert als Li^+ , und $(\text{NBu}_4)\text{AlH}_4$, gelöst in Benzol, läßt keine Kopplung mehr erkennen, entsprechend dem Vorliegen eines Kontakt-Ionenpaares in der Lösung. Die beobachteten chemischen Verschiebungen sind vom

Lösungsmittel und Kation unabhängig und innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Ihr Durchschnitt aus vielen Messungen beträgt 100,4 ppm. Ersatz des Wasserstoffs durch Deuterium ändert $\delta^{27}\text{Al}$ nicht. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{AlH}}$ im System $\text{LiAlH}_4/\text{Diglyme}$ konnte dem ^1H -NMR-Spektrum entnommen werden. Sie beträgt bei -10°C 173,6 Hz.

Abb. 3 ^{27}Al -NMR-Spektren von LiAlH_4



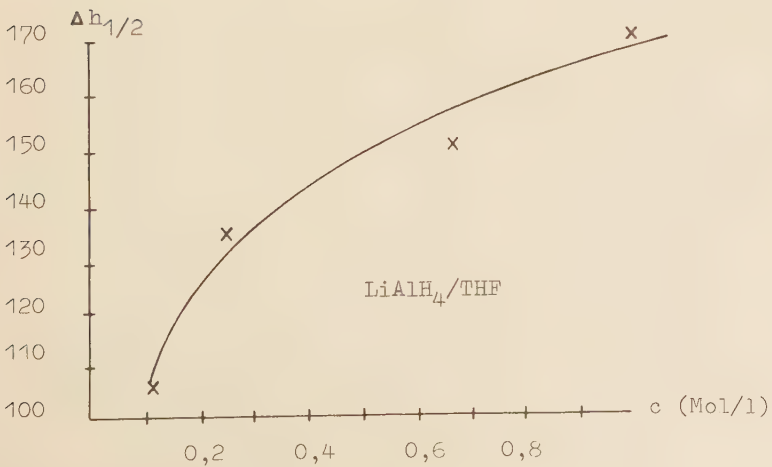
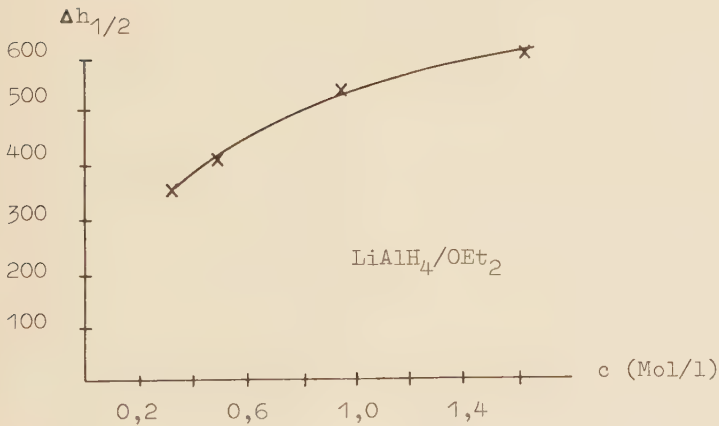
Dieser Wert wurde neuerdings von TARASOV ⁵⁸⁾ bestätigt, der mittels der Theorie von POPLE und SANTRY eine Anregungsenergie ΔE_{1-2} für AlH_4^- von 10,4 eV berechnete.

Tab. 1 ^{27}Al -NMR-Daten von Tetrahydroaluminaten				
Konzentration: 0,2 - 0,5 mMol/ml				
$MAIH_4$	Lösungs- mittel	δ (ppm)	$^1J_{AlH}$ (Hz)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)
$LiAlH_4$	OEt_2	99	-	370
"	THF	103	-	390
"	2Me-THF	102	-	460
"	THF	100	175	180
"	Monoglyme	101	170	129
"	Diglyme	101	175	121
"	Triglyme	101	171	190
$NaAlH_4$	THF	97	175	220
"	Monoglyme	101	170	195
"	Diglyme	103	171	205
$(Bu_4N)AlH_4$	"	100	172	104
"	Benzol	106	-	210

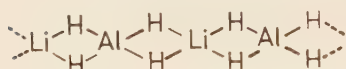
Aus Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Linienbreite von der Konzentration am Beispiel von $LiAlH_4/OEt_2$ und $LiAlH_4/THF$ zu ersehen. Drei Effekte sind bei der Beurteilung der Diagramme zu berücksichtigen:

- 1.) Die Zunahme der Relaxation durch verstärkte Anion-Kation-Wechselwirkung -
- 2.) Das Anwachsen des effektiven Molekülradius a mit der Assoziation -
- 3.) Die mit der Konzentration steigende Viskosität.

Abb. 4 Konzentrationsabhängigkeit von ^{27}Al -NMR-Linienbreiten



Obwohl eine Linienverbreiterung durch erhöhte Viskosität nicht ausgeschlossen werden kann, läßt die relativ stärkere Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite in Äther, zusammen mit den Ergebnissen der ebullioskopischen und Leitfähigkeitsmessungen ⁶⁶⁾, den Schluß zu, daß sich in ihr eine Wirkung der Assoziation äußert:



D. E. H. JONES ³⁹⁾ beobachtete einen raschen Ligandenaustausch beim System $\text{AlCl}_4^-/\text{AlBr}_4^-/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Auf Grund der Linienbreiten der ^{27}Al -NMR-Signale schätzte er die Austauschzeit bis zur Gleichgewichtseinstellung auf ca. 0,2 Sekunden. Es war daher zu erwarten, daß AlH_4^- und AlD_4^- ebenfalls schon bei Raumtemperatur ihre Liganden austauschen würden. Die aus Versuch 42 a gewonnenen Spektren lassen jedoch auf eine wesentlich langsamere Austauschgeschwindigkeit schließen. Während das Spektrum der 3:1-Mischung nach 30 Minuten einen weit fortgeschrittenen Austausch zeigt, ist das Signal der 1:3-Mischung nach 40 Minuten wenig verändert und verbreitert sich erst im Verlauf von weiteren 16 h. Dies kann man dadurch erklären, daß auf Grund des Konzentrationsunterschiedes der Ausgangslösungen die 3:1-Mischung höher konzentriert sein muß, als die 1:3-Mischung (0,65 mMol/ml, gegenüber 0,58 mMol/ml). Da es sich bei den Austauschvorgängen wahrscheinlich

um Reaktionen höherer Ordnung handelt, muß sich die höhere Konzentration auch in einer höheren Austauschgeschwindigkeit äußern.

Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{AlH}}$ des AlH_3D^- beträgt 173 Hz und ist somit gleich der des AlH_4^- . Die Linienbreite der Signale wird mit zunehmender Deuterierung durch die Wirkung des Quadrupolmoments von ^2H vergrößert. Dadurch kann beim AlHD_3^- keine Auflösung des Dubletts mehr erwartet werden. Daher sind auch nur für AlH_3D^- die berechneten Signalintensitäten mit den beobachteten vergleichbar.

2.1.3 Substituierte Alanate

2.1.3.1 Darstellung und Eigenschaften

Alanate reagieren mit H-aciden Verbindungen schon unter 0°C glatt unter Wasserstoff-Entwicklung und Substitution ⁶⁷⁾. Die Stöchiometrie der Ausgangsstoffe bestimmt weitgehend die Art der Produkte. Wir konnten nun zeigen, daß auch die Solvation des Kations durch das Lösungsmittel Einfluß auf die Bildung der Produkte nimmt. Zwei Beispiele mögen das erläutern:

1) H.C. BROWN und C.J. SHOAF ⁶⁸⁾ stellten durch schrittweise Substitution der Hydridwasserstoffe des LiAlH_4 in Diäthyläther, THF und Diglyme die Alkoxyalanate her ($\text{LiAlH}_{4-n}\text{OR}_n$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$). Unsere Versuche ⁴⁷⁾ ergaben, daß bei gleicher Reaktion in Diglyme eine Disproportionierung stattfindet:



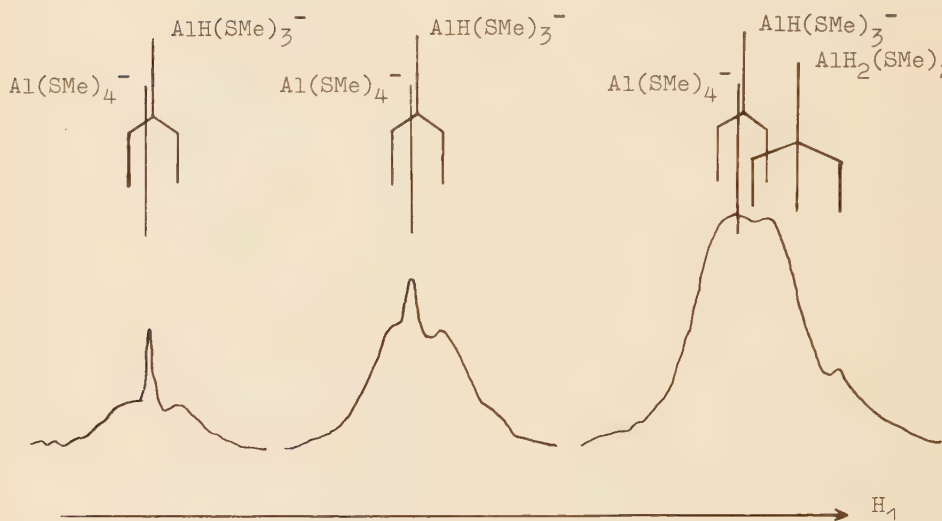
Der Reaktionsvorschlag ⁶⁸⁾ einer stufenweisen Substitution auch in diesem Lösungsmittel ließ sich ²⁷Al-NMR-spektroskopisch nicht bestätigen. Die Reaktion (2) findet auch beim Einsatz von MeOH, PhOH und Bu^tSH in Diglyme statt. Dagegen lassen sich die Ergebnisse der IR-Untersuchungen von H.ABDEL KADER ⁶⁹⁾ an Alkoxyalanaten, die in Diäthyläther hergestellt wurden, im Sinne einer Bildung auch von LiAlH_3OR und $\text{LiAlH}_2(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}^t$) interpretieren.

2) Bei der Umsetzung von LiAlH_4 mit Et_2NH in Diäthyläther im Molverhältnis 1:1 erhielten ASHBY und Mitarbeiter ⁷⁰⁾ Li_3AlH_6 und $(\text{AlH}_2\text{NEt}_2)_2$. Die gleiche Reaktion mit Me_2NH liefert analog das $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ neben nicht identifizierten unlöslichen Produkten ⁷¹⁾. In Diglyme dagegen beobachtet man bei der Reaktion mit Et_2NH eine Disproportionierung, analog zu (2) ⁴⁷⁾.

Die Umsetzung von LiAlH_4 in Diglyme mit Me_2NH im Molverhältnis 1:3 und 1:4 verläuft zu den gewünschten Produkten $\text{LiAlH}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{LiAl}(\text{NMe}_2)_4$ (Versuch 2 und 3). In gleicher Weise erhält man $\text{LiAlH}(\text{NEt}_2)_3$ und $\text{LiAl}(\text{NEt}_2)_4$ in Diäthyläther ⁷⁰⁾. $\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ fiel zunächst als reine Verbindung an, jedoch begann nach ca. 3 h ein voluminöser Niederschlag aus der Reaktionslösung in Monoglyme auszufallen, der jedoch nicht weiter untersucht wurde. Um eine Disproportionierung zum $\text{LiAl}(\text{OMe})_4$ kann es sich nicht handeln, da dieses Monoglyme löslich ist. Wahrscheinlich handelt es sich um den desolvatisierten Komplex. LiAlHMe_3 und $\text{LiAlH}(\text{SMe})_3$ sind gemäß ²⁷Al-NMR-Spektrum in Lösung in geringem Ausmaß disproportioniert (Abb. 5):



Abb. 5 ^{27}Al -NMR-Spektrum von $\text{LiAlH}(\text{SMe})_3$ in Monoglyme, aufgenommen bei verschiedener Feldstärke H_1 der Hochfrequenzstrahlung



Die Aktivierungsenergien für den Ligandenaustausch sind offenbar nicht sehr groß, sodaß die Symmetrie der einzelnen Substitutionsstufen und die Solvation schon bei Raumtemperatur mitentscheidend für die Produktverteilung werden kann.

Die Punktsymmetrie nimmt in der Reihe AlH_2X_2^- (C_{2v}), $\text{AlHX}_3^- = \text{AlH}_3\text{X}^-$ (C_{3v}), $\text{AlX}_4^- = \text{AlH}_4^-$ (T_d) von links nach rechts zu. In der gleichen Reihenfolge nimmt die Polarität der Anionen ab, und damit ihre Stabilität in Diglyme wieder zu. Bei den weniger elektronegati-

ven Substituenten $X = \text{Me}$, SMe wirkt sich dieser Effekt schwächer aus, sodaß die nach Gleichung (3) auftretenden AlH_2X_2^- offenbar relativ stabiler sind.

Sicherlich spielt auch der Raumbedarf der Liganden und ihre gegenseitige Abstoßung, sowie Stabilisierung durch solvensgetrennte Ionenpaarbildung, für die relative Verteilung der Substitutionsstufen eine Rolle. Der Einsatz von Hg-Halogeniden bei der Darstellung von Halogenalanaten $\text{LiAlH}_{4-n}\text{X}_n$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) hat gegenüber anderen Methoden ⁷²⁾ den Vorteil, daß relativ reine Produkte erhalten werden. Anders als in Diäthyläther verhindert in THF, Mono- und Diglyme die gute Solvation des Li^+ das Ausfallen von LiCl aus der Lösung unter Bildung von Aluminiumwasserstoffen $\text{AlH}_{3-n}\text{Cl}_n$ ⁷³⁾.

Die ^{27}Al -NMR-Spektren der nach



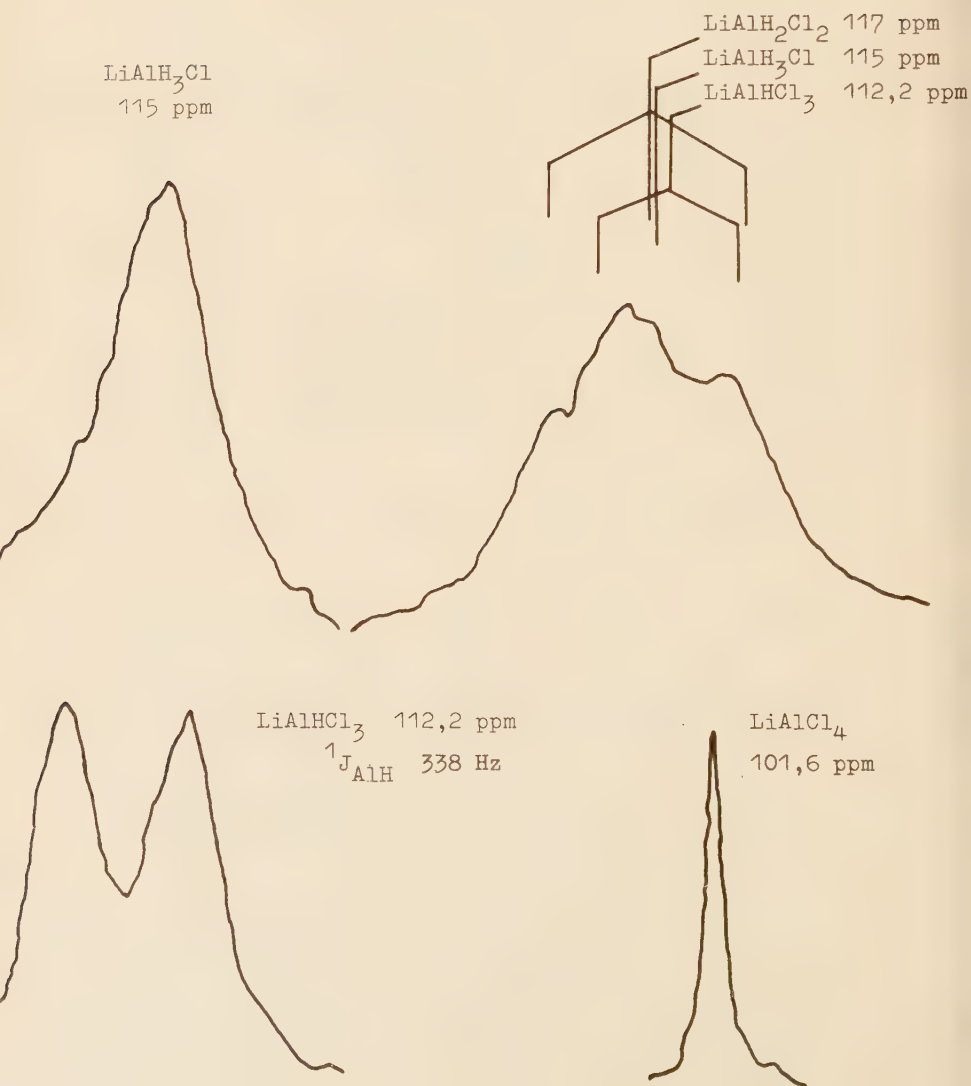
in Lösung dargestellten Halogenoalanate zeigen aber (Abb. 6), wenn auch die Auflösung der Signale nicht sehr ausgeprägt ist, daß $\text{AlH}_2\text{Cl}_2^-$ als am wenigsten symmetrisches Teilchen vermutlich weitgehend disproportioniert ist.

Die elektrophile Substitution durch HgJ_2 erlaubt offenbar nur eine einfache Substitution zu LiAlH_3J .

Bei weiterer Zugabe von HgJ_2 bleibt die grüne Farbe des $(\text{HgJ})_2$ teilweise bestehen, sodaß keine stöchio-

metrische Umsetzung erfolgt sein kann.

Abb. 6 ^{27}Al -NMR Spektren von $\text{LiAlH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 1 - 4$)



2.1.3.2 Spektroskopische Daten

Die chemischen Verschiebungen der an substituierten Alanaten gemessenen $\delta^{27}\text{Al}$ -NMR-Werte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Wie schon bei den Tetrahydroalanaten, so macht sich auch beim AlMe_4^- die linienschmälernde Wirkung des Polyäthers bemerkbar ^{x)}.

MARSMANN e. a. ⁷⁴⁾ fanden, daß sich die ^{27}Al -NMR-Verschiebungen der gemischten Tetrahalogenoalanate von Cl, Br und J direkt mit den ^{29}Si -NMR-Werten entsprechender Siliziumhomologer korrelieren lassen. Es gilt:

$$\delta_{\text{Si}} = 2,5 \cdot \delta_{\text{Al}} + 107,5 \text{ (ppm)}$$

Wie Abb. 7 zeigt, weichen die AlX_4^- (X = H, Me, NMe_2 , OMe), AlHCl_3^- und AlH_3Cl entsprechenden Punkte mehr oder weniger stark von der Regressionsgeraden für $\delta^{29}\text{Si}/\delta^{27}\text{Al}$ ab. Dafür läßt sich beispielsweise kein einfacher Zusammenhang zwischen der Elektronegativität des Liganden und der Größe der Abweichung erkennen (EN ⁷⁵⁾: H 2,10; C 2,60; NMe_2 3,10; OMe 3,55; Cl 3,15). Es können also nur sehr nahe verwandte Verbindungsgruppen miteinander korreliert werden. Bei der Beurteilung aller Wertepaare muß mehr als nur die Änderung von σ_p diskutiert werden. Eine quantitative Betrachtung kann aber erst auf der Basis von mehr Vergleichswerten gemacht werden.

x) J. P. OLIVER und C. A. WILKIE ¹¹⁵⁾ fanden im ^1H -NMR-Spektrum von LiAlMe_4 in Monoglyme $^2J_{\text{AlH}} = 6,3 \text{ Hz}$; in OEt₂ oder Benzol wurde dagegen keine Kopplung beobachtet.

Tab. 2 ^{27}Al -NMR-Daten von substituierten Alanaten

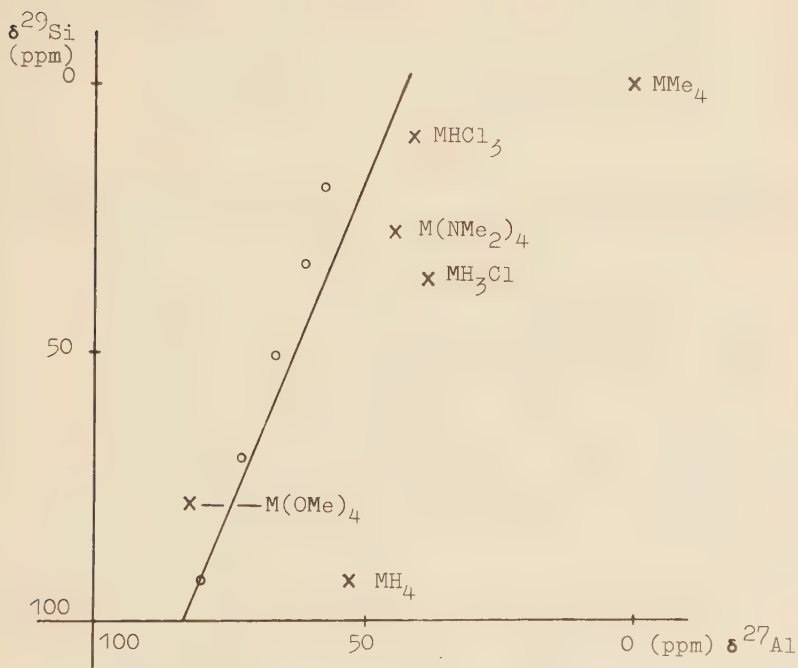
Verbindung	Solvens	c (mMol/ml)	δ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	$^1J_{\text{AlH}}$ (Hz)
LiAlHMe_3	Monoglyme	0,59	145	a)	160
LiAlMe_4	Tol./OEt ₂		153,5	151	
"	nach Zugabe von Diglyme		153,1	37	
$\text{LiAlH(NMe}_2)_3$	Monoglyme	0,57	120,2		203
$\text{LiAl(NMe}_2)_4$	"	0,57	108,4	128	
LiAlH(OMe)_3	"	0,57	95,8		251
LiAl(OMe)_4	"	0,57	71,0	74	
LiAlH(SMe)_3	"	0,57	138,5	a)	236
LiAl(SMe)_4	"	0,57	144,2	a)	
LiAlH_3Cl	"	0,39	115	320	
$\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$	"	0,39	117	b)	650
LiAlHCl_3	"	0,39	112,2		338
LiAlCl_4	"	0,39	101,6	35	
LiAlH_3Br	"	0,39	120	470	
$\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$	"	0,39	121	920	
LiAlHBr_3	"	0,39	122,3		334
LiAlBr_4	"	0,39	79,0	36	

a) Signal nur im Produktgemisch beobachtet

b) Aus der Lage der Tieffeld-Komponente des Triplets unter Annahme von $^1J_{\text{AlH}} = 266 \text{ Hz}$ berechnet. Zur Abschätzung von $^1J_{\text{AlH}}$ diente die Beziehung:

$$\frac{{}^1J_{\text{AlH}}(\text{AlHCl}_3^-)}{{}^1J_{\text{SiH}}(\text{SiHCl}_3)} = \frac{{}^1J_{\text{AlH}}(\text{AlH}_2\text{Cl}_2^-)}{{}^1J_{\text{SiH}}(\text{SiH}_2\text{Cl}_2)}$$

Abb. 7 Korrelation von ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR-Verschiebungen isoelektronischer Verbindungen ⁷⁴⁾



Die bei den Tetrahalogenoalanaten so erfolgreiche PAP-Methode ²⁹⁾ liefert bei den Hydridohalogenoalanaten nur schlechte Übereinstimmung mit den beobachteten Meßwerten. Sie wurden auf der Basis der chemischen Verschiebungen von AlH_4^- , AlHX_3^- und AlX_4^-

berechnet x):

X	Parameter			AlH_3X^-		AlH_2X_2^-	
	P_{HH}	P_{HX}	P_{XX}	$\delta^{27}\text{Al}(\text{ppm})$	ber. gef.	ber. gef.	
Cl	0,0	3,7	0,2	112	115	115	117
Br	0,0	10,9	-3,6	133	120	140	121

Bei AlH_2X_2^- ist dies z.T. auf die schon diskutierte Disproportionierung zurückzuführen, da dadurch das ermittelte $\delta^{27}\text{Al}$ relativ ungenau wird. Offenbar führt die PAP-Methode nur bei Ligandenatomen der V., VI. und VII. Hauptgruppe zu befriedigenden Ergebnissen. Ist gleichzeitig noch H und Me zu berücksichtigen, dann gibt sie nur noch den Trend der chemischen Verschiebungen richtig wieder.

Gegenwärtig gibt es noch keine befriedigende Methode, den Gang der δ -Werte von binären Substituentenreihen sicher zu bestimmen. Halbempirische Ansätze auf quantenmechanischer Basis liefern in Teilgebieten allerdings brauchbare Ergebnisse ⁷⁵⁾.

Ungeklärt ist auch die Frage, inwieweit der Beitrag der d-Bahnfunktionen für die chemische Verschiebung von Bedeutung ist ^{75) 77)}.

x) Schlechte Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten findet man auch bei den von MARSMANN e. a. ⁷⁶⁾ gemessenen $\delta^{29}\text{Si}$ von $\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$.

2.1.3.3 Kopplungen

Zur Größe der Spin-Spin-Kopplung tragen 3 Terme bei ⁷⁸⁾:

- 1) der FERMI-Kontakt-Term, eine von der s-Elektronendichte am Kernort abhängige Größe,
- 2) der Spin-Orbital-Term, der die Wechselwirkung zwischen den Kernspins und den Bahnmomenten der Bindungselektronen ausdrückt,
- 3) der Dipol-Dipol-Term, der die Wirkung der magnetischen Dipole der Kerne und Elektronen beschreibt.

Die Abhängigkeit der Kopplungskonstante von der Elektronegativität der Liganden gilt als Argument für die vorherrschende Wirkung des ersten Terms. HARRIS und KIMBER ⁷⁷⁾ konnten bei einer Reihe von Trimethylsilyl-Verbindungen Me_3SiX einen linearen Zusammenhang zwischen $^1J_{\text{SiC}}$ und der Elektronegativität von X aufstellen. Sie schlossen daraus, daß die s-Elektronendichte am Si und damit der FERMI-Kontakt-Term dominiert.

Unsere Messungen von $^1J_{\text{AlH}}$ bei AlHX_3^- (X = Me, H, NMe_2 , OMe, Cl) zeigen eine gute Korrelation zwischen $^1J_{\text{AlH}}$ und $^1J_{\text{SiH}}$, wenn X ein Ligandenatom der 1. und 2. Periode ist. Es gilt die Beziehung:

$$^1J_{\text{SiH}} = 1,27 \cdot ^1J_{\text{AlH}} - 20,5 \text{ (Hz)}$$

In gleicher Weise läßt sich die lineare Beziehung

$$^1J_{PH} = 3,60 \cdot ^1J_{AlH} - 75,0 \text{ (Hz)}$$

zwischen $^1J_{PH}$ von Phosphonium-Verbindungen und $^1J_{AlH}$ von Alanaten aufstellen (Tab. 3), wenn auch die Zahl der Wertepaare hier kleiner als im ersten Fall ist. Folglich korrelieren auch die Kopplungskonstanten $^1J_{MH}$ von ^{31}P und ^{29}Si , und zwar gilt:

$$^1J_{PH} = 2,83 \cdot ^1J_{SiH} - 16,9 \text{ (Hz)}$$

Dagegen ist die Beziehung zwischen $^1J_{MH}$ bei HMX_3 ($M = C, Si; X = Me, H, OMe$) nicht linear.

Immerhin zeigen die Kopplungen entsprechender Bor- und Kohlenstoff-Verbindungen den gleichen Substituenteneffekt, wie die Kerne der 3. Periode (Tabelle 3). Stammt das Ligandenatom X aus der 3. Periode des PS, so sinkt der Wert der Kopplungskonstante um ca. 6 % gegenüber der 2. Periode. Bei Br-Verbindungen fällt der Wert gegenüber Cl-Verbindungen nochmals um ca. 2 %.

Aus der Korrelierbarkeit der Daten von HMX_3 ($M = ^{27}Al, ^{29}Si, ^{31}P$) kann auf das Vorliegen ähnlicher Kopplungsmechanismen bei diesen Verbindungen geschlossen werden. Die Kopplungskonstanten besitzen vermutlich das gleiche, nämlich positive Vorzeichen. Wenn auch das Vorherrschen des FERMI-Kontakt-Terms bei ^{27}Al dadurch wahrscheinlich gemacht wird, so bedarf es noch weiterer Meßwerte, z. B. von Kopplungen des Al mit ande-

ren Kernen, um eine bessere Vorstellung von der relativen Wirksamkeit der Beiträge zur Kopplung zu gewinnen.

Tab. 3 ^{11}B -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -Kopplungen

Verbindung	$^1J_{\text{MH}}$ (Hz)	Literatur
HBBu_3^-	72	46)
HBH_3^-	85	46)
HB(SMe)_3^-	122	
HCH_3	125	79)
HC(OMe)_3	186,0	80)
HCCl_3	208,1	79)
HCBBr_3	204,3	79)
HSiMe_3	186	77)
HSiH_3	202	76)
$\text{HSi(NMe}_2)_3$	235	81)
HSi(OMe)_3	298	81)
HSiCl_3	363	76)
$(\text{HPMe}_3)^+$	505	82)
$(\text{HPH}_3)^+$	548	82)
$(\text{HP(OMe)}_3)^+$	830	82)

2.2 Spektroskopische Untersuchungen an Alanen und Aminoalanen

2.2.1 NMR- und Leitfähigkeitsmessungen an AlCl_3 und AlBr_3

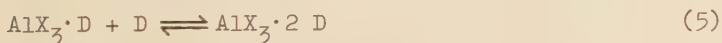
Aluminiumchlorid liegt im festen Zustand in einem Ionengitter vor ⁸³⁾, in der Gasphase hingegen als Al_2Cl_6 ⁸⁴⁾. Dieser dimere Zustand des AlCl_3 wurde auch in Lösungsmitteln, wie CCl_4 , CHCl_3 nachgewiesen ⁸⁵⁾, während man allgemein annimmt, daß in schwach basischen Lösungsmitteln geringer DK 1:1-Addukte $\text{AlCl}_3 \cdot \text{D}$ gebildet werden ^{86) 87)}.

Mit zunehmender DK kann man erwarten, daß Ionenpaare bzw. freie Ionen auftreten. Unser Interesse an der Frage, in welcher Form Aluminiumhalogenide in Lösung vorliegen, geht auf ihre Verwendung als Co-Reagentien bei der Darstellung spezieller Reduktionsmittel zurück. Nur erwähnt werden sollen in diesem Zusammenhang die Darstellung von LiAlH_4 und AlH_3 in Diäthyläther ⁸⁸⁾, sowie das als "BROWNsches Hydroborierungsagens" bekannte System $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3/\text{Diglyme}$, dessen Reaktionsfolge von G. SCHMIDT-SUDHOFF ⁴⁶⁾ weitgehend aufgeklärt wurde. Die Diskussion dieser und anderer Reaktionen muß mit der Betrachtung der Natur der Ausgangsverbindungen und somit mit der Kenntnis des Lösungszustandes von Aluminiumhalogeniden in verschiedenen Lösungsmitteln beginnen. Die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie hat dabei gegenüber anderen physikalisch-chemischen Methoden den Vorteil, daß sie direkte In-

formationen über die Art der vorhandenen Teilchen liefert. Nachfolgend werden daher die Ergebnisse von ^{27}Al -NMR-Untersuchungen beschrieben und diskutiert.

Die ^{27}Al -NMR-Daten von Aluminiumhalogeniden sind zusammen mit Literaturwerten in Tab. 4 zusammengefaßt. Die chemischen Verschiebungen der nichtcyclischen monofunktionellen Äther entsprechen Al-Verbindungen der Koordinationszahl 4, und da $\delta^{27}\text{Al}$ von $\text{AlBr}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Benzol praktisch die gleiche chemische Verschiebung zeigt, wie in Ätherlösung, darf man wohl annehmen, daß die übrigen Werte den 1:1-Addukten mit Aluminiumhalogeniden entsprechen. Dies schließt nicht aus, daß neben den Addukten nicht noch andere Spezies vorliegen, die wegen zu geringer Konzentration NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind.

Im Gegensatz dazu liegt AlX_3 (X = Cl, Br), wie das hochfeldverschobene Signal anzeigt, in THF-Lösung als pentakoordinierte Spezies vor. Aus derartigen Lösungen kann z. B. ein $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ isoliert werden ^{x)} (Lit. 89). Der Unterschied der chemischen Verschiebungen von AlCl_3 in THF und 2-Me-THF ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß im Falle des 2-Me-THF ein Austauschsignal beobachtet wird, das dem Gleichgewicht (5) entspricht.



x) $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ THF}$ in Benzol besitzt $\delta^{27}\text{Al} = 65 \text{ ppm}$ ⁴⁷⁾. Daraus geht hervor, daß das Diaddukt in Benzollösung nicht nach (5) dissoziiert.

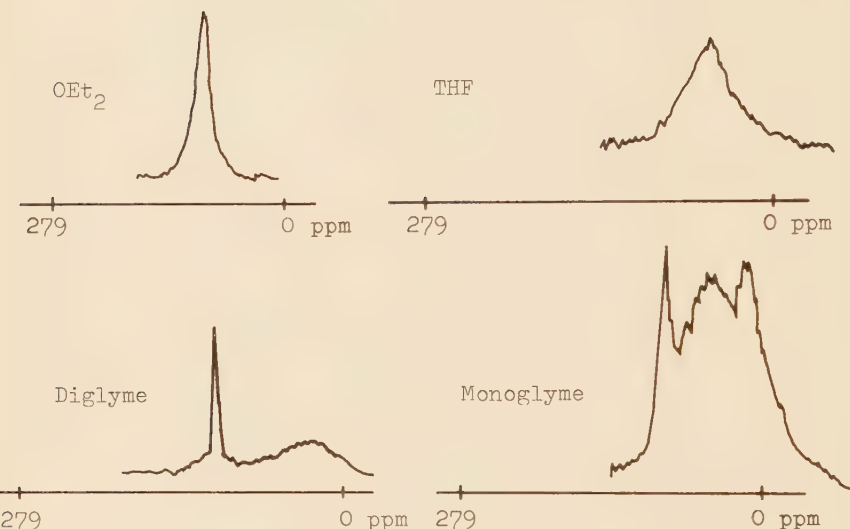
Tab. 4 Chemische Verschiebungen ^{27}Al von Aluminiumhalogeniden AlX_3 (X = Cl, Br, J) in verschiedenen Lösungsmitteln (Standard $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$)

Substanz	Lösungsmittel	$\delta(\text{ppm})$	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	Literatur
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{OEt}_2$		100,1		28)
AlCl_3	OEt_2	105	126	30)
AlCl_3	OEt_2	105	110	13)
AlCl_3	OEt_2	104	78	
AlCl_3	OPr_2^i	108	106	47)
AlCl_3	OBu_2^n	115	330	47)
AlCl_3	THF	92	440	
AlCl_3	2-Me-THF	79	430	
AlCl_3	Dioxan	72	940	
AlCl_3	THF	64	270	47)
AlCl_3	Monoglyme	32	160	
		65	breit	
		107	111	
AlCl_3	Diglyme	29	breit	47)
		105	37	
AlCl_3	Triglyme	31	breit	
		108	145	
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{OEt}_2$		91,7		28)
AlBr_3	OEt_2	96	100	13)
AlBr_3	OEt_2	95	104	30)
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{OEt}_2$	Benzol	93	118	47)
AlBr_3	OPr_2^i	94	74	47)
AlBr_3	OBu_2^n	94	200	47)
AlBr_3	THF	87	220	
AlBr_3	Dioxan	76	620	
AlBr_3	THF	56	112	47)
AlBr_3	Monoglyme	48	340	
AlBr_3	Diglyme	11	breit	47)
		78	27	
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{OEt}_2$		34,0		28)
AlJ_3	OEt_2	39	88	13)
AlJ_3	OEt_2	40	81	30)

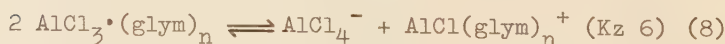
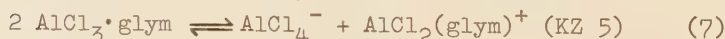
Für THP und Dioxan, die beide sterisch anspruchsvoller als THF sind, können auf Grund der Linienbreiten und Signallagen ähnliche Überlegungen angestellt werden. Wie am Beispiel der Halogeno-aminoalane noch gezeigt wird (Kap. 2.2.3), hängt die chemische Verschiebung bei gleicher Koordinationszahl in erster Linie von den direkt an Al gebundenen Ligandenatomen ab. Für $\text{AlX}_3 \cdot \text{O} \diagup$ und $\text{O} \diagdown \cdot \text{AlX}_3 \cdot \text{O} \diagup$ sollten daher jeweils relativ eng begrenzte Verschiebungsbereiche (ca. 105 bzw. 65 ppm für $\text{X} = \text{Cl}$, ca. 95 bzw. 50 ppm für $\text{X} = \text{Br}$) erwartet werden. Der ^{27}Al -NMR-Wert von AlBr_3 in Monoglyme entspricht also einem 1:2-Addukt. Dagegen charakterisieren drei ^{27}Al -NMR-Signale die AlCl_3 -Lösungen in Monoglyme ^{x)}. Sie können tetra-, penta- und hexakoordiniertem Al zugeordnet werden, während die bei Diglyme-Lösungen von AlCl_3 und AlBr_3 beobachteten Signale die Anwesenheit von tetra- und hexakoordiniertem Al anzeigen (Abb. 8). Das Spektrum von AlCl_3 in Triglyme ähnelt dem der Diglyme-Lösung. Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der Tieffeldsignale der Polyglyme-Lösungen lassen vermuten, daß diese von AlCl_4^- -Ionen

x) AlBr_3 ist in Monoglyme deutlich besser löslich als AlCl_3 (vgl. Tab. 5). Die Tatsache, daß für AlBr_3 /Monoglyme nur ein ^{27}Al -NMR-Signal beobachtet wird, könnte auf der besseren Löslichkeit des Diaddukts beruhen, das somit im Spektrum stark in den Vordergrund tritt. Zudem läßt die kleinere Äquivalentleitfähigkeit von AlBr_3 /Monoglyme auf eine geringere Dissoziation nach (8) schließen.

Abb. 8 ^{27}Al -NMR-Spektren von AlCl_3 in verschiedenen Lösungsmitteln



in der Lösung herrühren. Deshalb werden für diese Lösungen die folgenden Gleichgewichte postuliert, wobei Kationen durch Cl- und O-Atome koordiniert sind:



Tatsächlich konnte durch Zugabe von LiCl zur AlCl_3 -Diglyme Lösung das Hochfeldsignal zum Verschwinden gebracht werden, während das Tieffeldsignal seine

Lage nicht änderte. Gleichung (8) erinnert an das Verhalten von AlCl_3 in Acetonitril, wo sich sogar ein $\text{Al}(\text{NCMe})_6^{3+}$ -Ion bilden kann ²⁴⁾. Daß durch chelatbildende Liganden am Aluminium Kationen stabilisiert werden, geht auch aus den Reaktionsprodukten von $\text{AlH}_2\text{X} \cdot \text{NMe}_3$ mit Tetramethyläthylendiamin hervor ($\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2 = \text{L}$). Mit $\text{X} = \text{J}$ läßt sich ein Salz der Form $(\text{AlH}_2\text{L})^+\text{J}^-$ isolieren. Hingegen erhält man mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br sowohl die Diaddukte $\text{AlH}_2\text{X} \cdot 2 \text{L}$ als auch $(\text{AlH}_2\text{L})^+\text{X}^-$ ⁹⁰⁾.

Aus den Flächenverhältnissen der Signale (Abb. 8) kann der relative Anteil der Spezies kaum abgeschätzt werden, da das schmale AlCl_4^- -Signal selbst bei niedrigen Werten von H_1 leicht übersättigt wird. Die Formulierung des Gleichgewichts (8) stellt den einfachsten möglichen Fall dar; es wird unterstellt, daß die durch Abdissoziieren eines Cl^- -Ions freigewordene Koordinationsstelle von einem O-Atom des Äthers besetzt wird. Der Wert von n kann sich hierbei u. U. ändern.

Zur Untermauerung der NMR-Ergebnisse und zur Untersuchung des Dissoziationsverhaltens von AlCl_3 und AlBr_3 in Polyäthern wurden Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Gemessen wurde die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit κ . Die Äquivalentleitfähigkeit Λ wurde nach der Beziehung

$$\Lambda = \kappa / c \quad (\text{V})$$

errechnet. Für sie gilt die von R. M. FUOSS und C. A. KRAUS ⁹¹⁾ für Elektrolyten in Lösungsmitteln kleiner DK (<20) abgeleitete Beziehung

$$\log \Lambda = - \frac{n-1}{n} \log c + \frac{1}{n} \log K_c \Lambda_{\infty}^n \quad (\text{VI})$$

n = Zahl der Ionen, in die der Elektrolyt zerfällt,
dividiert durch die Zahl der an der Ionenbildung
beteiligten Moleküle

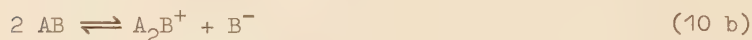
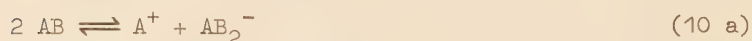
K_c = Dissoziationskonstante

Λ_{∞} = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

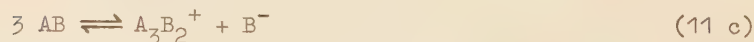
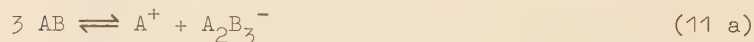
Bei einem Dissoziationsgleichgewicht der Form



ist $n = 2$, und die Steigung der Geradengleichung a errechnet sich zu $-0,5$. Erfolgt hingegen die Bildung von Kation und Anion nach



so ist $n = 2/2 = 1$, und die Steigung der Geraden wird 0. Analog wird $n = 2/3$ und $a = 0,5$, wenn die Ionen gemäß (11) entstehen.



Die nach der FUOSS-KRAUS-Formel ausgewerteten Messungen ergaben in allen Fällen Kurven von annähernder Linearität zwischen $\log \Lambda$ und $\log c$. Die Geradensteigungen

$a = \log A / \log c$ sind in Tab. 5 aufgeführt.

Aus den Abb. 9 und 10 geht hervor, daß bei etwa vergleichbaren Konzentrationen die Leitfähigkeiten der AlX_3 -Lösungen in Polyäthern und THF deutlich höher sind als in Diäthyläther. Die Steigungen der Polyätherlösungen sind nahezu gleich 0, entsprechend einem aus zwei Molekülen AlX_3 entstandenen Ionenpaar. Es kann daher in Übereinstimmung mit den NMR-Messungen angenommen werden, daß Gleichung (8) die Hauptkomponente der in Lösung vorhandenen Ionen erfaßt. Aus den $AlCl_3$ -Lösungen in Mono- und Diglyme konnten nach Einengen der Lösung farblose Produkte gewonnen werden, die in ihrer Zusammensetzung 1:1-Addukten entsprechen (siehe auch Lit. 46).

Die aus der Kombination von ^{27}Al -NMR- und Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Ergebnisse gestatten insofern einen tieferen Einblick in die in Lösung vorliegenden Verhältnisse, als die Natur der Aluminiumhalogenide durch Adduktbildung und Solvation einerseits, und Bildung von Ionenpaaren andererseits entscheidend geprägt wird. Deren vor- und parallelgeschaltete Gleichgewichte sind daher bei der Diskussion aller Reaktionen von AlX_3 zu berücksichtigen.

Tab. 5 Daten zur Dissoziation von AlX_3 in verschiedenen Lösungsmitteln (FUOSS-KRAUS-Steigungen a und Ionenbildung n)

X	Lösungsmittel	DK	untersuchter Konz.-Bereich (mMol/ml)	a	n
Cl	OEt ₂	4,2	0,0093-0,0139	1,2 ^{x)}	1/2
Cl	THF	7,3	0,0753-0,1507	0	1
Cl	Monoglyme	7,0	0,0232-0,0440	0	1
Cl	Diglyme		0,0464-0,0929	0,2	1
Cl	Triglyme	7,5	0,0417-0,1201	0,2	1
Br	OEt ₂	4,2	0,1961-0,4413	1,5	1/3
Br	THF	7,3	0,0348-0,0704	0	1
Br	Monoglyme	7,0	0,0962-0,2044	0,2	1
Br	Diglyme		0,3141-0,6282	0,4	2/3

x) Lit.: 92)

Die Konzentrationsbereiche sind einerseits durch die Löslichkeit der Aluminiumhalogenide in den jeweiligen Lösungsmitteln, andererseits durch die Meßgenauigkeit des Leitfähigkeitsgeräts bestimmt. Bei relativ hohen und niedrigen Konzentrationen waren die Meßpunkte nur ungenau festzulegen.

Abb.9 FUOSS-KRAUS-Diagramme von AlCl_3 -Lösungen

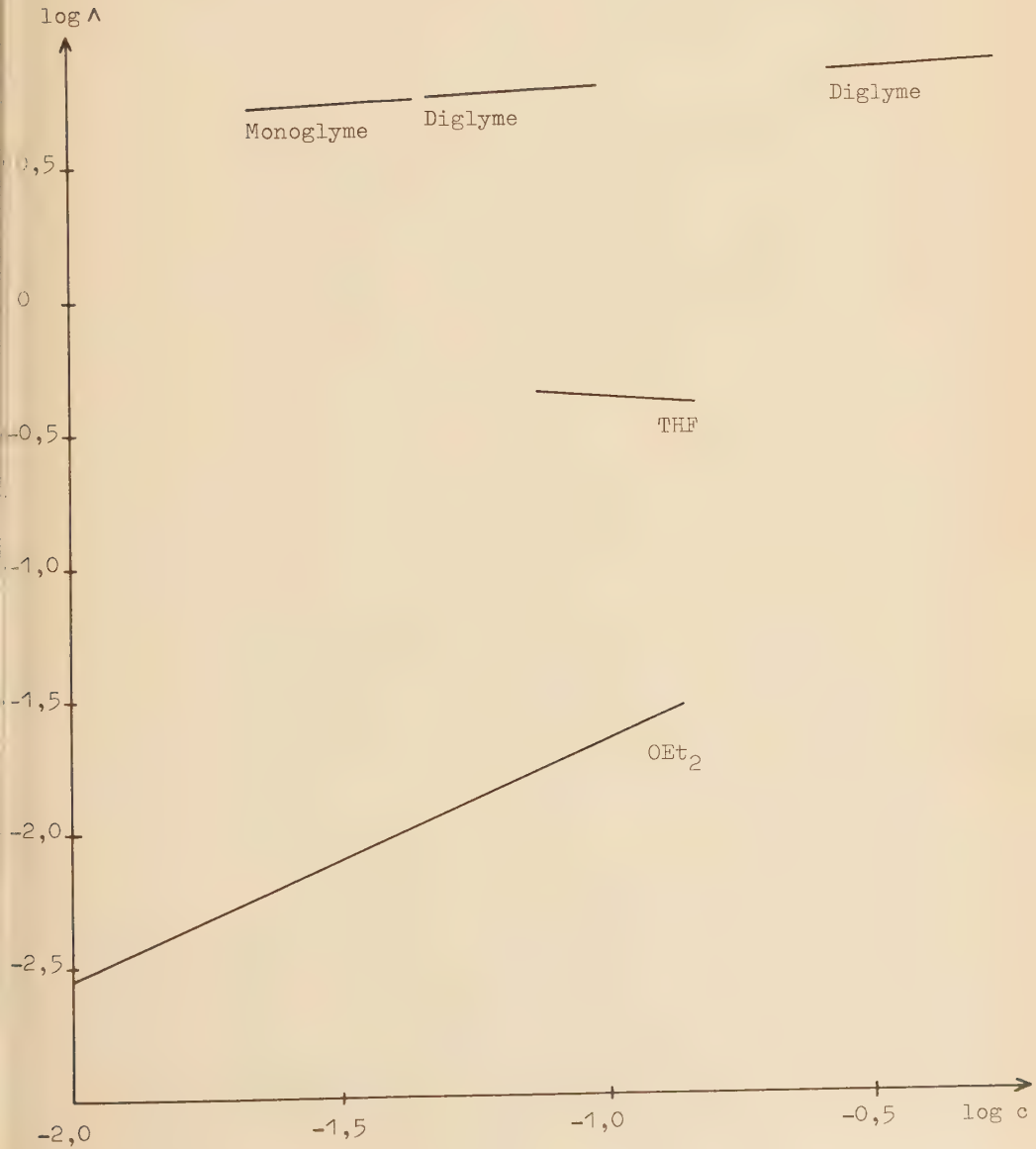
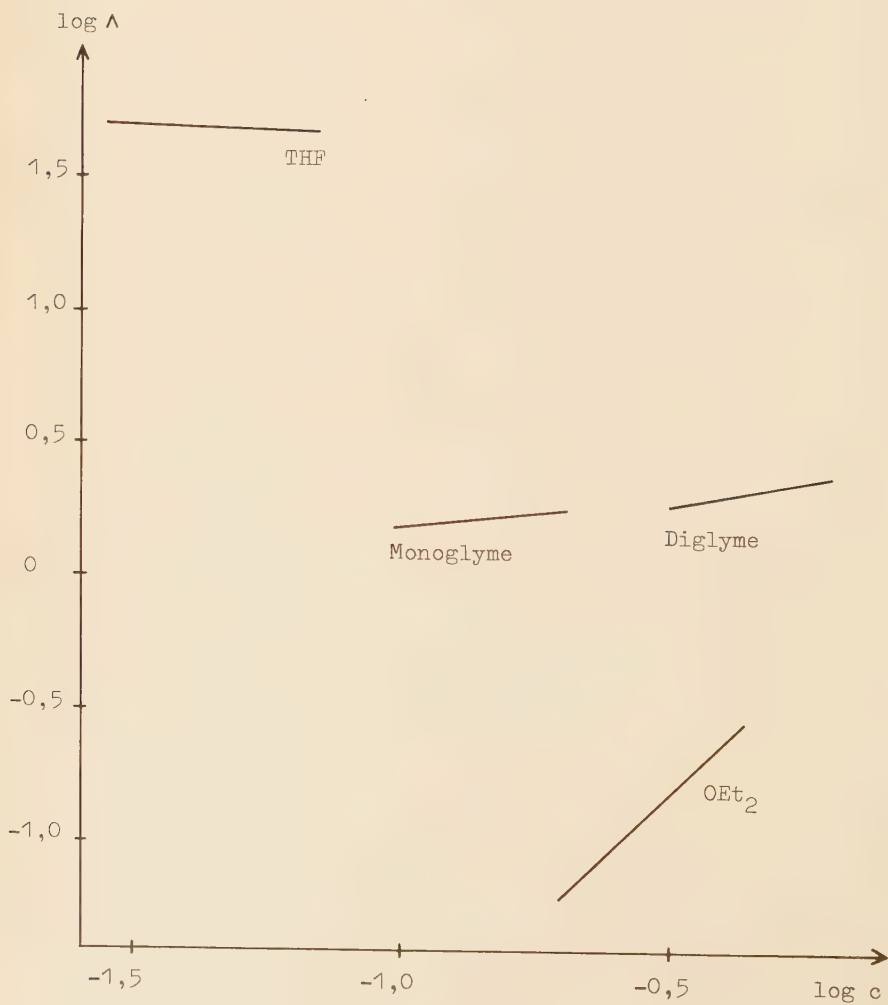
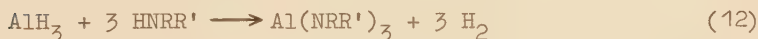


Abb. 10 FUOSS-KRAUS-Diagramme von AlBr_3 -Lösungen



2.2.2 Untersuchung monomerer Aminoalane

Aminoalane haben, wie auf S. 1 erwähnt, die Neigung zu assoziieren, wobei sich die Koordinationszahl von Al und N von 3 auf 4 erhöht. Nur wenn die Reste R am Stickstoff groß sind, sodaß eine Oligomerisierung aus sterischen Gründen nicht möglich ist, erhält man die monomeren Verbindungen, wie die Beispiele $\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_3$ ²⁾ und $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ⁹³⁾ zeigen. Sie können ausgehend vom AlH_3 oder seinen Addukten nach (12) oder durch Abspaltung von Alkalihalogenid nach (13) dargestellt werden.



Nach (12) konnten nun zwei neue monomere Aminoalane, nämlich $\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$ und $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$, gewonnen werden. Sie wurden zusammen mit den beiden bekannten Verbindungen untersucht. Die NMR-Daten der Verbindungen und der ihnen zugrunde liegenden Amine sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Die ^1H -NMR-Daten der Aminoalane können nicht ohne weiteres mit den chemischen Verschiebungen der freien Amine verglichen werden, da die Signale z. T. in anderen Lösungsmitteln aufgenommen wurden. Dennoch zeichnet sich insgesamt eine Tieffeldverschiebung ab,

Tab. 6 NMR-Daten monomerer Tris(amino)-alane und der zugehörigen Amine

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	J_{HCH} (Hz)	Lösungs- mittel	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	Lösungs- mittel
$\text{Al}(\text{NPr}^{\text{i}})_2)_3$	1,25	$(-\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2)_2$	6,2	Benzol	breit	140	2700	Benzol
$\text{HNPr}^{\text{i a)}_2$	3,45	$(-\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2)_2$	6,2					
	0,98	$(-\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2)_2$	CCl_4	-308	122			-
$\text{Al}(\text{NMeBu}^{\text{t}})_3$	2,85	$(-\text{CH}(\underline{\text{CH}_3})_2)_2$						
	1,22	$(-\text{NC}(\underline{\text{CH}_3})_3)_3$	Benzol	-308	breit	152	3600	Benzol
HNMeBu^{t}	2,58	$(-\text{NCH}_3)_3$						
	0,95	$(-\text{NC}(\underline{\text{CH}_3})_3)_3$	Benzol	-330	275			-
$\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$	2,19	$(-\text{NCH}_3)_3$						
	0,20	$(-\text{NSi}(\underline{\text{CH}_3})_3)_3$	Benzol	-334	breit	241	3800	-
HNMeSiMe_3	2,52	$(-\text{NCH}_3)_3$						
	0,08	$(-\text{NSi}(\underline{\text{CH}_3})_3)_3$	Benzol	-373 ^{a)}	137 ^{a)}			-
$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	2,43	$(-\text{NCH}_3)_3$						
	0,41		Benzol	-309	breit	190	breit	Hexan
$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$	0,25 ^{b)}		CCl_4	-351 ^{a)}	100 ^{a)}			-
	0,06		-					

a) Lit. 94 b) Lit. 95

wenn man von den freien Aminen zu den Aminoalanen übergeht. Dieser Abschirmungsverlust setzt sich in der ^{14}N -NMR-Spektroskopie fort, wobei der Unterschied bei den Silylverbindungen besonders deutlich ist. Bei der Beurteilung der ^{14}N -NMR-Daten muß die Änderung der Bindungswinkel am Stickstoff und der damit verbundenen Hybridisierung berücksichtigt werden, die einen starken Einfluß auf $\delta^{14}\text{N}$ hat ⁹⁶⁾. Die Strukturdaten sind hier spärlich, lediglich zwischen $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ($\angle\text{SiNSi}$: $119,5^\circ$ ⁹⁷⁾) und $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\angle\text{SiNSi}$: $125,5^\circ$ ⁹⁸⁾) kann verglichen werden. In beiden Molekülen liegen die N-Atome in der von ihren Nachbaratomen gebildeten Ebene, sodaß eine sp^2 -Hybridisierung zu Grunde gelegt werden kann. Ein Übergang $\text{sp}^3 \rightarrow \text{sp}^2$ ist hingegen bei $-\text{NPr}^i_2$ und $-\text{NMeBu}^t$ zu erwarten, wenn man zu den entsprechenden Aminoalanen übergeht. Wie die vergleichende Betrachtung von ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von Aminoboranen zeigt, ist für $\delta^{14}\text{N}$ der Einfluß von π -Bindungsanteilen unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoff von Bedeutung ⁹⁶⁾. Die Existenz derartiger Bindungsanteile bei der BN-Bindung ist durch Strukturuntersuchungen ⁹⁹⁾, IR- ¹⁰⁰⁾ und PE-spektroskopische ¹⁰¹⁾ Messungen gesichert. Beim Übergang von sp^3 nach sp^2 sollte wegen der erhöhten Ladungsdichte am Kernort eine Hochfeldverschiebung zu beobachten sein, durch Doppelbindungsanteile dagegen eine Tieffeldverschiebung infolge Absinkens der mittleren Anregungsenergie ΔE

Die im allgemeinen beobachtete Tieffeldverschiebung von ^{14}N -NMR-Werten bei Aminoboraneen läßt sich daher im Sinne einer π -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff interpretieren ⁹⁴⁾. Offensichtlich überwiegt auch bei den Aminoalaneen die Tieffeldverschiebung. Wie das Beispiel $\text{B}(\text{NMeSiMe}_3)_3$ ($\delta^{14}\text{N}$: -321 ppm ⁹⁴⁾) zeigt, ist die π -Wechselwirkung bei der Borverbindung trotz stärkerer Verdrillung der R_2N -Gruppen besser ausgeprägt. Die Zahl der vergleichbaren Verbindungen ist jedoch noch zu gering für eine sichere Beurteilung der Meßdaten. Die ^{27}Al -NMR-Werte sprechen auf die Substitution einer Bu^t - durch eine SiMe_3 -Gruppe mit einer deutlichen Tieffeldverschiebung an. Ähnliche Effekte beobachtet man auch in der ^{11}B -NMR-Spektroskopie analoger Verbindungen ⁹⁴⁾. Hier, wie dort, ist die Erklärung im verminderten Abzug von π -Elektronendichte vom Stickstoff zu suchen, die durch die Konkurrenz der Silylgruppen bedingt ist. Insgesamt betrachtet, geben die NMR-Daten zumindest Hinweise auf $\text{AlN}-\pi$ -Bindungsanteile, wenn sie auch wegen der größeren Polarität der AlN -Bindung im Vergleich zur BN -Bindung sehr viel weniger Gewicht haben dürften.

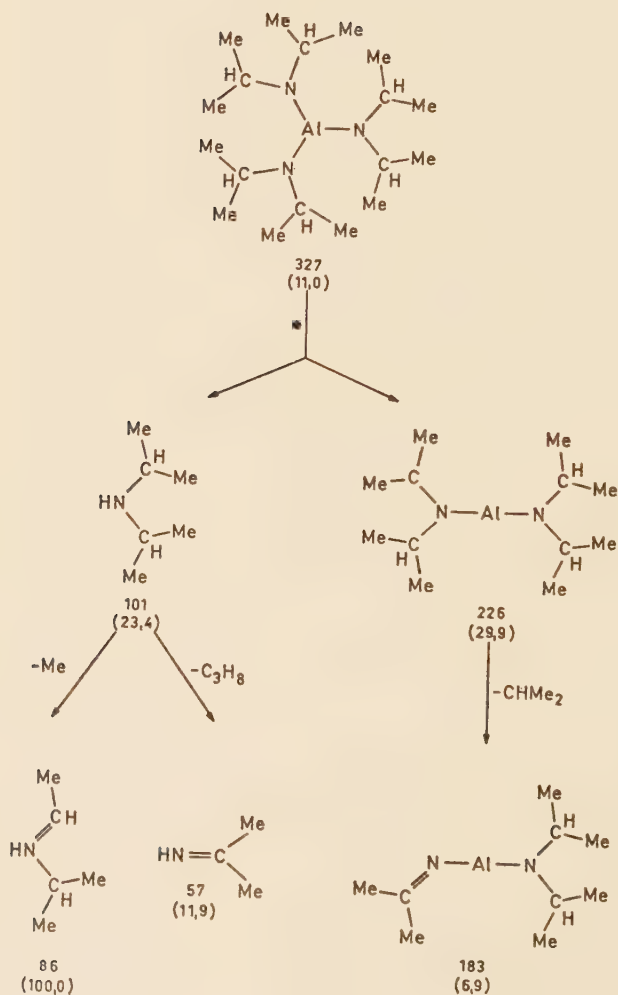
Im Rahmen der physikalisch-chemischen Charakterisierung der monomeren Aminoalane wurden auch ihre Massenspektren aufgenommen. Hier interessierte die Beantwortung der Frage nach der Stabilität der Moleküleonen, sowie der Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Verhalten der

silylierten und nicht siliziumhaltigen Verbindungen. Wie erwartet, waren die Aminoalane in der Gasphase monomer. Die Molekülionen oder $(m-1)^+$ waren in allen Fällen sichtbar. Vorausgeschickt werden muß, daß die in den Abb. 11 bis 14 vorgeschlagenen Fragmente, vor allem, was die Abspaltung von H oder Me angeht, nur ein Beispiel aus einer Reihe ebenfalls denkbarer Isomere darstellen, die in der Massenspektroskopie nicht unterscheidbar sind. Si-haltige und nicht Si-haltige Verbindungen unterscheiden sich offenbar nicht prinzipiell in ihrem Abbau. Beiden gemeinsam ist die Bildung der Zwischenstufe $(R_2N-Al-NR_2)^+$ oder des entsprechenden deprotonierten Bruchstücks. Dies bedeutet eine sterische Entlastung, sowie die Möglichkeit der Bildung eines linearen AlN -Gerüsts, das durch Übernahme der positiven Ladung durch das Al-Atom und die N-Atome stabilisiert werden kann.



Die Zwischenstufe zerfällt weiter unter Erhalt des AlN -Verbandes, wobei auch SiN -Bindungen gespalten werden. In keinem Fall wurde ein Teilchen des Typs $(AlNR_2)^+$ beobachtet, was wiederum die Stabilität des AlN -Verbandes hervorhebt.

Abb. 11 Fragmentierung von $\text{Al}(\text{NPr}^i)_2)_3$



• Durch metastabilen Peak belegt

Abb. 12 Fragmentierung von $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$

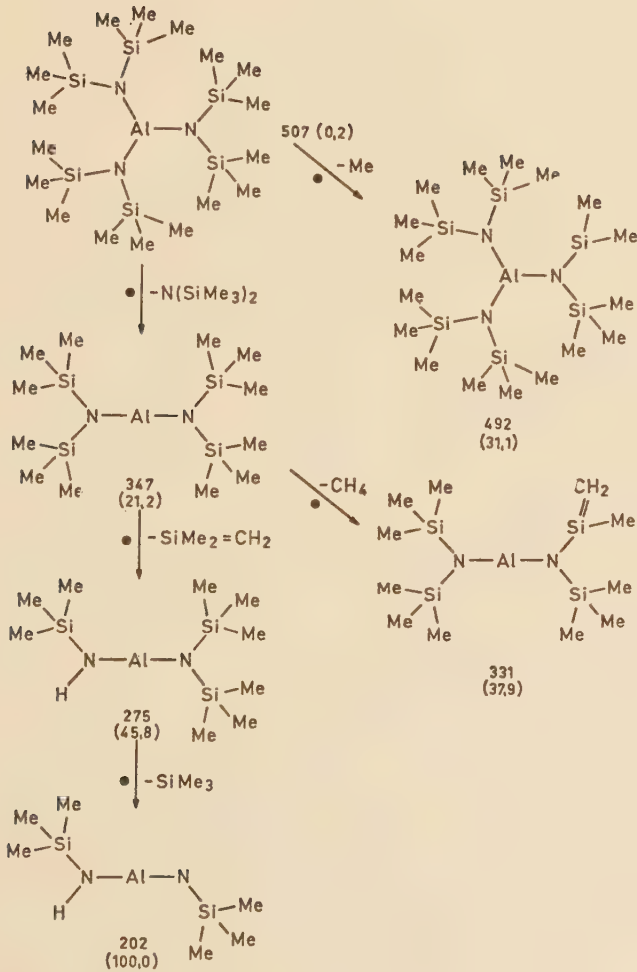


Abb. 13 Fragmentierung von $\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$

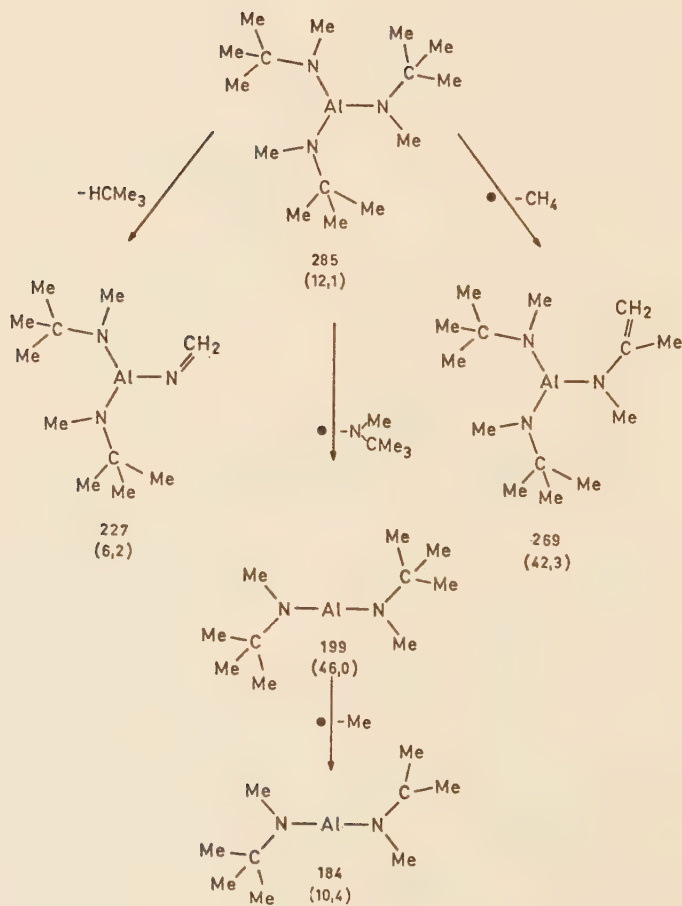
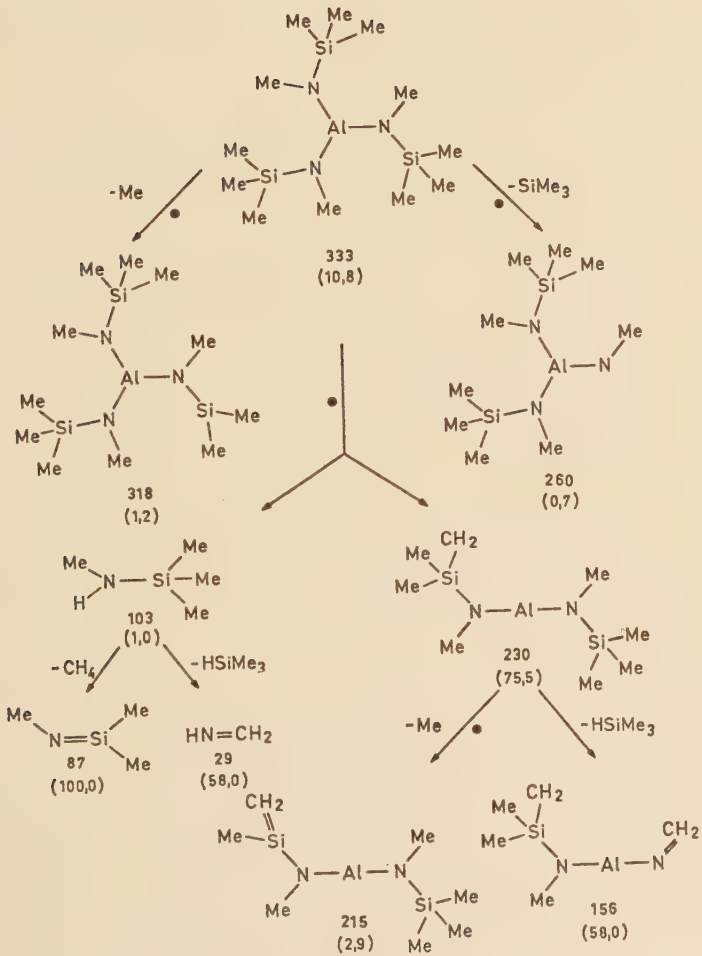


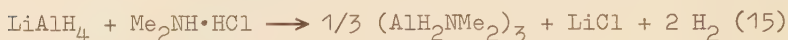
Abb. 14 Fragmentierung von $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$



2.2.3 Untersuchungen an Amin-Alanen und Aminoalanen

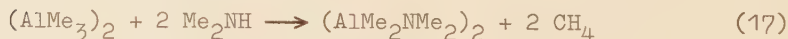
2.2.3.1 Synthese

Bei der Darstellung von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ging man von den entsprechenden Hydridverbindungen aus, die durch Reaktion von LiAlH_4 mit den Ammoniumsalzen verhältnismäßig leicht zugänglich sind ¹⁰²⁾:



Die Umsetzung dieser Hydride mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) (siehe S. 138, 140) lieferte die Halogenoaminoalane in befriedigender Reinheit ¹⁰³⁾. Erstmals wurde HgJ_2 zur Halogenierung eingesetzt. Die Reaktionen verlaufen analog zu denen des HgCl_2 und HgBr_2 , jedoch sind höhere Temperaturen erforderlich. Dabei gelingt es, ein $(\text{AlHJNMe}_2)_n$ darzustellen.

$\text{AlMe}_3 \cdot \text{NMe}_3$ wurde aus den Komponenten nach (16) dargestellt ¹⁰⁾. Die Reaktion von AlMe_3 mit Me_2NH lieferte $(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$ ¹⁰⁾:



Die Darstellung von $(\text{AlHMeNMe}_2)_n$ durch Komproportionierung von $(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ gelang nicht. Die nach Literaturvorschrift ¹⁰⁴⁾ durchgeführte Reaktion von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit $\text{AlMe}_3 \cdot \text{NMe}_3$ im Molverhältnis 2:1 führt nach den Protonenspektren nicht vollständig zum be-

schriebenen $\text{AlH}_2^{\text{Me}} \cdot \text{NMe}_3$. Vielmehr scheinen in Lösung alle Alkylierungsgrade n von $\text{AlH}_{3-n}^{\text{Me}_n} \cdot \text{NMe}_3$ vorhanden zu sein. Die beiden Komproportionierungen wurden jedoch nur im Rahmen von Vorversuchen durchgeführt.

2.2.3.2 NMR-Daten

In Tab. 7 sind die ^1H -NMR-Daten von Amin-Alanen und Aminoalanen, teils der Literatur und teils eigenen Messungen entstammend, zusammengefaßt. Die Methylprotonen der Trimethylamin-Alane sind für $\text{X} = \text{Cl}$, Br und J besser abgeschirmt, als für $\text{X} = \text{H}$ oder Me . Offenbar üben die Halogene einen Anisotropieeffekt aus, der die auf Grund ihres $-I$ -Effekts zu erwartende Tieffeldverschiebung überkompensiert. Ähnliche Überlegungen können für die Aminoalane des Typs $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ angestellt werden.

Nach Untersuchungen von P. KONRAD ¹⁰⁵⁾ liegt $[\text{AlMe}(\text{NMe}_2)_2]_2$ in Lösung weitgehend disproportioniert vor:



Der Ligandenaustausch des Spezies untereinander erfolgt jedoch langsam genug, um die Signale der drei Verbindungen nebeneinander beobachten zu können. Beim $[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$ (Abb. 15) scheint vorallem ein rascher Wechsel von brückenständigen und terminalen Dimethylaminogruppen vorzuherrschen. Daneben kann auch eine Reaktion im Sinne von (18) eine Rolle spielen, zumal

Tab. 7 ^1H -NMR-Werte von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ und $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$
(X = Me, H, Cl, Br, J)

Verbindung	Lösungs- mittel	$\delta^1\text{H}(\text{ppm})$
$\text{AlMe}_3 \cdot \text{NMe}_3$	Benzol a)	2,06 (NMe_3); - 0,53 (AlMe_3)
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$	" b)	2,04 (NMe_3); 4,20 (AlH_3)
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	"	1,96
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMe}_3$	"	1,96
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$	"	1,95
$(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$	" c)	2,44 (NMe_2); - 0,49 ($-\text{AlMe}_2$)
$(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$	" b)	4,1 ($-\text{NMe}_2$); 5,8 ($-\text{AlH}_2$)
$(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$	Toluol	2,31 ($-\text{NMe}_2$)
$(\text{AlHClNMe}_2)_n$	Benzol	2,24 "
$(\text{AlHBrNMe}_2)_n$	"	2,24 "
$(\text{AlHJNMe}_2)_n$	"	2,22 "
$\text{AlCl}_2\text{NMe}_2)_2$	" d)	2,07 "
$\text{AlBr}_2\text{NMe}_2)_2$	"	2,12 "
$(\text{AlJ}_2\text{NMe}_2)_2$	"	2,19 "
$[\text{AlMe}(\text{NMe}_2)_2]_2$	" c)	2,68 ($-\text{NMe}_2$) _t ; 2,24 ($-\text{NMe}_2$) _b -0,55 ($=\text{AlMe}$)
$[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$	" b)	2,81 " ; 2,33 ($-\text{NMe}_2$) _b 3,83 ($=\text{AlH}$)
"	"	2,69 " ; 2,33 ($-\text{NMe}_2$) _b 3,81 ($=\text{AlH}$)
$[\text{AlCl}(\text{NMe}_2)_2]_n$	" c)	2,44
$[\text{AlBr}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	2,46
$[\text{AlJ}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	2,43
$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$	" b)	2,74 ($-\text{NMe}_2$) _t ; 2,37 ($-\text{NMe}_2$) _b

a) Lit. 106

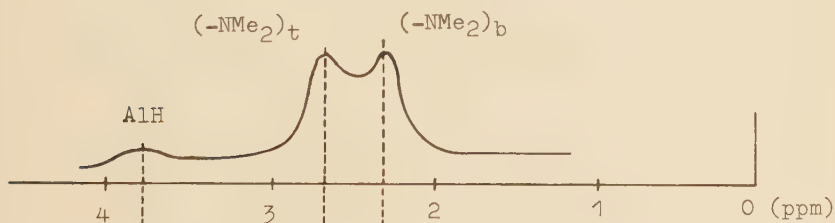
b) Lit. 107

c) Lit. 105

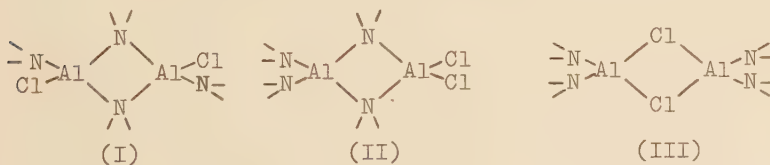
d) Lit. 108

der Assoziationsgrad der Verbindung von 2,5 in Benzol ²⁾ als Indiz für eine teilweise Disproportionierung in dimeres Tris(dimethylamino)alan und trimeres Dimethylaminoalan gewertet werden kann. Das Protonensignal der Bis(dimethylamino)halogenoalane $[AlX(NMe_2)_2]_n$ ($X = Cl, Br, J$) ist bei Raumtemperatur leicht verbreitert. Das Signal der Cl-Verbindung spaltet bei $-60^\circ C$ in zwei Singulettts mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1 auf ¹⁰⁹⁾, sodaß hier ein sehr viel rascherer Positionswechsel der Me_2N -Gruppen vorliegt, als bei der Hydridoverbindung.

Abb. 15 1H -NMR-Spektrum von $[AlH(NMe_2)_2]_n$ in Benzol



Was die Natur der Spezies bei Raumtemperatur angeht, so kann zunächst nicht entschieden werden, welches der drei möglichen Isomeren in Lösung vorherrscht.



Disproportionierungen, die letztlich auf Reaktion (18) hinauslaufen, können ebenfalls nicht ausgeschlossen

werden. Dabei kann die Stufe eines Sesquichlorids $[\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3]$ durchlaufen werden. Zur näheren Charakterisierung der Bis(dimethylamino)halogenoalane wurden daher die ^{27}Al -NMR-Spektren aufgenommen (Tab. 8). Die Signale bestehen offenbar aus mindestens zwei Komponenten (Abb. 16), wobei die chemische Verschiebung des schmalen Signals sehr gut mit der entsprechenden Dimethylamino-halogenoalane übereinstimmt. Dieser Befund schließt ein Vorherrschen der isomeren Form (I) aus, läßt aber die Möglichkeit einer Disproportionierung offen. Bei den relativ niedrigen Aktivierungsenergien, die den Platzwechsel der Dimethylaminogruppen begleiten, sollten schon geringe Energiegewinne produktbestimmend sein. Von den drei Isomeren stellt (III) die sterisch ungünstigste Form dar. Aus der Struktur des $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ ¹¹⁰⁾, sowie aus Untersuchungen an den dimeren Dimethylamino-halogenoboranen $(\text{BX}_2\text{NMe}_2)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ¹¹¹⁾ geht hervor, daß die Oligomerisierung nur über N-Brücken verläuft. Es ist daher unwahrscheinlich, daß bei einem vermehrten Angebot an Dimethylaminogruppen im Molekül Halogenbrücken auftreten sollten. Andererseits sollten Teilchen mit relativ niedriger Symmetrie, wie etwa (II), gegenüber höher symmetrischen und damit weniger polaren Spezies benachteiligt sein. Insgesamt betrachtet, sollten daher die Disproportionierungsprodukte in der Benzollösung vorherrschend vertreten sein.

Tab. 8

^{27}Al -NMR-Daten und ^{14}N -NMR-Daten von Alanen,
Amin-Alanen und Aminoalanen

Substanz	Lösungsmittel	$\delta^{27}\text{Al}(\text{ppm})$	$\Delta h_{1/2}(\text{Hz})$	$\delta^{14}\text{N}(\text{ppm})^{\text{c)}$
$\text{AlMe}_3 \cdot \text{NMe}_3$	Toluol	176,8	890	-353
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$	"	134	1070	-345
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$	"	133	850	-
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	Benzol	108,9	77	-340
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMe}_3$	Toluol	103,8	94	-353
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$	"	63,0	89	-340
$(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$	"	168,4	740	-376
$(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$	"	142,8	680	-333
$(\text{AlCl}_2\text{NMe}_2)_2$	"	114,4	180	- b)
$(\text{AlBr}_2\text{NMe}_2)_2$	"	118,8	210	- b)
$(\text{AlJ}_2\text{NMe}_2)_2$	"	110,8	185	- b)
$[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	127	-	-365
$[\text{AlCl}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	114,7 a)	-	-364
$[\text{AlBr}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	119,3 a)	-	-371
$[\text{AlJ}(\text{NMe}_2)_2]_n$	"	111,8 a)	-	-365
$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$	Benzol	104,4	1360	-365
$(\text{AlHClNMe}_2)_n$	Toluol	116 a)	-	-
$(\text{AlHBrNMe}_2)_n$	"	126 a)	-	-
$(\text{AlHJNMe}_2)_n$	"	133 a)	-	-
$(\text{AlMe}_3)_2$	"	155	1050	-
AlBu_3^{t}	Pentan	281	3260	-
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	Toluol	125	1100	-
$\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	"	71	66	-
$\text{AlBr}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	"	82	100	- b)
$\text{AlJ}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$	"	62	90	- b)

a) Signale durch Superposition mehrerer Signale entstanden

b) Löslichkeit zu gering

c) Signale durchwegs breit und wenig intensiv

Die ^{27}Al -NMR-Spektren der Reihe $(\text{AlHXNMe}_2)_n$ (Abb. 17) können ebenfalls durch Annahme einer teilweisen Symmetrisierung der Verbindungen in Lösung interpretiert werden:



Abb. 16 ^{27}Al -NMR-Signal von $[\text{AlCl}(\text{NMe}_2)_2]_2$

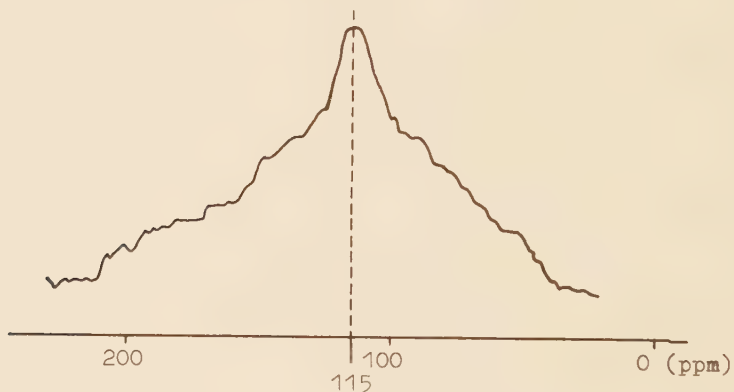
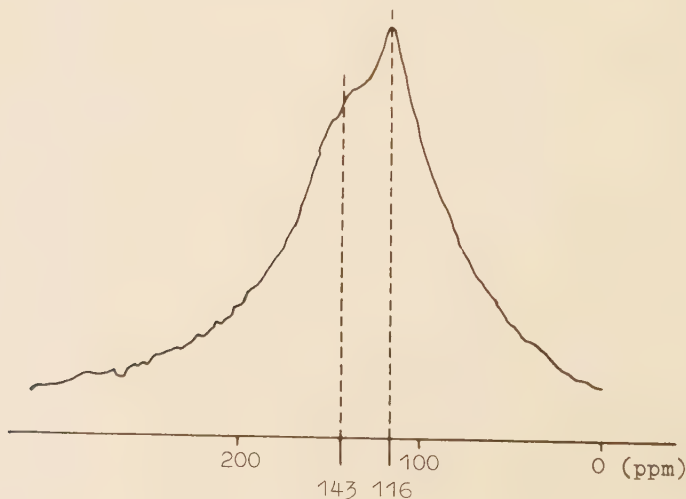
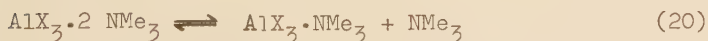


Abb. 17 ^{27}Al -NMR-Signal von $(\text{AlHClNMe}_2)_n$



Bei den Verbindungen $\text{AlX}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ sollte die Erhöhung der Koordinationszahl des Aluminiums von 4 nach 5 mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung gegenüber den Addukten $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ einhergehen. Die beobachteten Signale zeigen, daß nur AlCl_3 in Lösung ein Diaddukt mit NMe_3 bildet ($\Delta\delta^{27}\text{Al}$: +38 ppm). Die Hochfeldverschiebung des ^{27}Al -NMR-Signals beträgt für AlBr_3 noch +22 ppm und sinkt für AlJ_3 auf praktisch Null ab. Die Signalbreite $\Delta h_{1/2}$ für " $\text{AlJ}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ " entspricht der für $\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$ gefundenen. Wie der präparative Befund zeigt (S. 138, 139) ist $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ in Toluol löslich und kristallisiert bei -25°C aus. Die Diaddukte des AlBr_3 und AlJ_3 sind dagegen schon bei Raumtemperatur schwer löslich. Sie können zwar bei schonender Behandlung weitgehend unzersetzt isoliert werden, geben aber im HV Trimethylamin ab und gehen in die Monoaddukte über. Aus dem spektroskopischen Verhalten kann man schließen, daß AlJ_3 kein lösliches 1:2-Addukt mit NMe_3 bildet, bzw. daß aus dem löslichen Diaddukt das lösliche $\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$ abdissoziiert, wobei das Gleichgewicht



in Lösung für $\text{X} = \text{J}$ völlig auf der rechten Seite liegt. Für $\text{X} = \text{Cl}$ läge es weitgehend auf der linken Seite. Auf Grund sterischer Effekte wäre eine Stabilitätsabnahme in der Reihe $\text{X} = \text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ für $\text{AlX}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$

allerdings verständlich. Das Signal des " $\text{AlBr}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ " kann dann als Austauschsignal interpretiert werden. Wenn auch die ^{27}Al -NMR-Untersuchungen an den AlX_3 -Trimethylamin-Addukten für eine Gleichgewichtsverschiebung im oben diskutierten Sinn sprechen, so genügt die vorliegende Information noch nicht, um diese Interpretation als gesichert anzugeben.

Aus der Tab. 9a geht hervor, daß die Al-Atome in Al_2X_6 etwa gleich gut abgeschirmt sind, wie in AlX_4^- . Wie zu erwarten, übt das unmittelbar an das Al gebundene Element den entscheidenden Einfluß auf $\delta^{27}\text{Al}$ aus. Die Art der Bindung und die weiter entfernten Gruppen spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Tab. 9a Vergleich von Al_2X_6 mit AlX_4^- in der ^{27}Al -NMR-Spektroskopie

Al_2X_6	$\delta(\text{ppm})$ Lit.	AlX_4^-	$\delta(\text{ppm})$ Lit.
$(\text{AlMe}_3)_2$	155	AlMe_4^-	153,2
$\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$	104,4	$\text{Al}(\text{NMe}_2)_4^-$	108,4
$\text{Al}(\text{OBu}^t)_3$	80 47)	$\text{Al}(\text{OMe})_4^-$	71,0
$(\text{AlCl}_3)_2$	98 47)	AlCl_4^-	101,6 26)
$(\text{AlBr}_3)_2$	75 30)	AlBr_4^-	79,0 26)
$(\text{AlJ}_3)_2$	-23 30)	AlJ_4^-	-27,0 26)

Diese Beobachtung wird durch die gute Übereinstimmung bestätigt, welche die beobachteten $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit den nach der Methode der paarweise additiven Parameter (PAP) ⁶²⁾ berechneten Werten aufweisen. Auf der Basis der beobachteten $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte

von AlX_4^- , $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ wurde $\delta^{27}\text{Al}$ von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ berechnet und mit den beobachteten Werten verglichen. In Tab. 9b sind die verwendeten Parameter und die berechneten Werte aufgeführt.

Tab. 9b Nach der PAP-Methode berechnete $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ (in ppm)

X	P_{XX}	P_{XN}	P_{NN}	ber. $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$		ber. $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$	
Me	8,2	13,9	0	170,8	6,0	146,2	-
H	-0,7	9,8	0	131,8	2	133,9	-7
Cl	-0,4	2,6	0	111,1	-2,1	112,3	2,4
Br	-4,2	4,6	0	105,7	-1,9	118,3	1,0
J	-21,9	7,1	0	60,1	2,9	125,8	-14,0

In der Reihe der Bis(dimethylamino)alane fällt die große Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten bei der Jodverbindung auf (vgl. auch Abb. 16) die durch die oben diskutierten Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen des Moleküls erklärt werden kann.

Die ^{14}N -NMR-Daten der Amin-Alane und Aminoalane sind typisch für N der KZ = 4. Sie werden durch einen Wechsel von X nicht sehr stark beeinflusst. Erwartungsgemäß führt die Adduktbildung mit NMe_3 zu einer Tieffeldverschiebung ($\delta^{14}\text{N}$ von NMe_3 in OEt_2 : -365 ppm⁹⁴⁾). In der Reihe $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (X = Cl, Br, J, NMe_2) beobachtet man nur ein Signal, obwohl auf

Grund ihrer Me_2N -Brückenstruktur zwei Signale zu erwarten sind. Der relativ große Unterschied in den $\delta^{14}\text{N}$ -Werten von $(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ könnte durch die Winkeländerung am Stickstoff beim Übergang vom Dimeren zum Trimeren bedingt sein.

2.2.3.3 IR-Spektren

Die Analyse der IR-Spektren der Amin-Alane und Aminoalane muß sich auf den Vergleich homologer Reihen beschränken, da Modellberechnungen bisher noch ausstehen.

Durch Vergleich der Gasphasen-IR-Spektren von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$ legten G. W. FRASER, N. N. GREENWOOD und B. P. STRAUGHAN ¹¹²⁾ die AlN -Schwingung mit 533 cm^{-1} fest. In der Reihe $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) läßt die induktive Wirkung der Halogene eine Verstärkung der AlN -Bindung erwarten, sodaß die Absorption bei 560 cm^{-1} als ν_{AlN} in Betracht kommt. Absorptionsbanden, die vorallem durch Halogene beeinflusst sind und als ν_{as} bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{AlX}_3)$ angesprochen werden können, sind in Tab. 10 unterstrichen.

Bei den Verbindungen des Typs $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ sind die IR-Spektren von $\text{X} = \text{Me}$ ¹¹³⁾ und Cl ¹¹⁴⁾ (als KBr -Preßling) bereits veröffentlicht. Wir führen das Spektrum von $(\text{AlCl}_2\text{NMe}_2)_2$ in Nujol dennoch in Tab. 10 auf, da es einige Unterschiede zu dem Literaturspektrum aufweist. $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ wurde in Benzollösung

vermessen ¹¹⁴⁾. Sein IR-Spektrum unterscheidet sich erwartungsgemäß stark von dem des $(\text{AlCl}_2\text{NMe}_2)_2$, da beide Moleküle unterschiedliche Symmetrie haben. Dagegen ähneln die Spektren von $(\text{AlBr}_2\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{AlJ}_2\text{NMe}_2)_2$ in weiten Bereichen dem der Cl-Verbindung (siehe Tab. 10). Wiederum sind die von den Halogenen stark beeinflussten Schwingungen unterstrichen. Gleiches gilt für die Verbindungsreihe $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ ($X = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) (Tab. 10). Ihre Spektren sind untereinander sehr ähnlich und weisen nur wenig Gemeinsamkeiten mit dem von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ ¹⁰⁵⁾ oder entsprechenden $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ auf. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bis(dimethylamino)alane im festen Zustand nicht disproportioniert vorliegen. Daß dennoch bei erhöhten Temperaturen ein Ligandenaustausch erfolgen kann, geht aus einer Beobachtung von K. MÖDRITZER hervor, nach der bei der Sublimation von $[\text{AlCl}(\text{NMe}_2)_2]_n$ bei 60-70°C im HV zuerst die flüchtigeren Cl-reicheren Produkte emporkommen ⁶⁷⁾. Durch Vergleich der Spektren von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ und $[\text{Ga}(\text{NMe}_2)_3]_2$ konnte P. KONRAD ¹⁰⁵⁾ zeigen, daß die MN-Vierring-Schwingungen erst unterhalb von 700 cm^{-1} erscheinen. Gleiches muß für die Al_2N_2 -Schwingungen der Halogeno-aminoalane gelten.

Die AlH-Valenzschwingung beim $(\text{AlHClNMe}_2)_n$ ist bei 1885 cm^{-1} zu finden (Abb. 18). Die Schultern bei 1830 und 1810 cm^{-1} können dem Disproportionierungs-

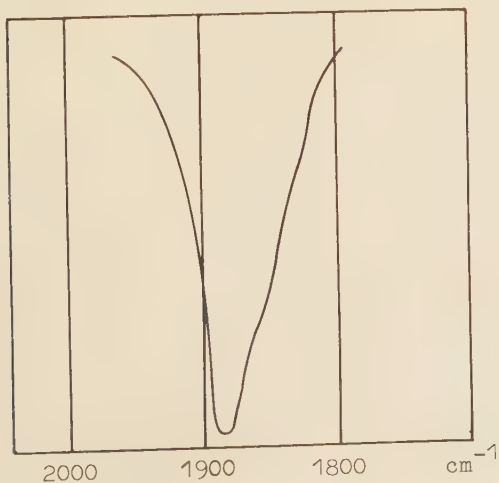
Tab. 10 IR-Spektren von $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_2$
und $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ (X = Cl, Br, J)

$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$	$\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMe}_3$	$\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$
1410 st	1410 st	1410 st
		1405 st
1250 m	1250 m	1240 w
1230 st	1230 st	1230 st
1105 st	1105 st	1102 st
		1098 st
1065 w	1065 w	1030 w
970 st	970 st	970 st
810 st	810 st	810 st
560 st,br	560 st	558 st
525 st,br	445 st	420 st
490 st,br	410 st	370 st
410 st,br	370 st	355 st
$(\text{AlCl}_2\text{NMe}_2)_2$	$(\text{AlBr}_2\text{NMe}_2)_2$	$(\text{AlJ}_2\text{NMe}_2)_2$
1420 w	1419 w	1411 w
1236 st	1232 st	1227 st
1176 st	1176 st	1170 st
1105 st	1102 st	1098 st
1020 st	1015 st	1009 st
884 st	882 st	882 st
646 w	640 Sch	630 Sch
630 m	628 m	618 m
590 st,br	573 st,br	556 st,br
560 st,br	554 st	545 Sch
493 w	490 st,br	441 st,br
469 w	480 Sch	368 st
427 st	445 Sch	320 st
368 st	368 st	249 w
	341 st	
	272 w	

Tab. 10 (Fortsetzung)

$\text{AlCl}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{AlBr}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{AlJ}(\text{NMe}_2)_2$
1416 m	1415 m	1415 m
1408 m	1408 m	1408 m
1270 st	1270 st	1270 st
1230 st	1230 st	1170 Sch
1170 Sch	1170 Sch	1150 st
1150 st	1150 st	1108 st
1108 st	1108 st	1070 st
1070 st	1070 st	1025 st
1028 st	1025 st	980 st
985 st	980 st	885 st
889 st	885 st	820 w
820 w	820 w	655 st
668 st	655 st	615 w
615 w	615 w	540 st
560 st	550 st	460 m
545 st	450 st	435 m
480 st	390 m	390 m
385 st	365 m	331 m

Abb. 18 AlH -Valenzschwingung von $(\text{AlHClNMe}_2)_n$



produkt $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ zugeordnet werden (vgl. auch S. 100).

2.2.3.4 Massenspektren

Im Rahmen der Ligandenaustauschversuche (vgl. S. 207) wurden die Massenspektren von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ und $(\text{AlD}_2\text{NMe}_2)_3$ aufgenommen. Die von D. Y. YEE und R. EHRLICH¹¹⁶⁾ für das Dimethylaminoalan getroffene Zuordnung der Ionen konnte im wesentlichen bestätigt werden. Für das $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ wurde durch Vergleich mit $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$ gefunden, daß der Abbau durch sukzessive Abspaltung von Hydridwasserstoff-Atomen eingeleitet wird (siehe S. 216). Diese sind sehr viel schwächer als die Wasserstoff-Atome der CH-Bindungen gebunden.

2.3 Umsetzung von Aluminiumhydriden mit primären und sekundären Aminen

2.3.1 Reaktion von Alan mit primären Aminen

Die Umsetzung von sekundären Aminen mit Alan in Diäthyläther oder Trimethylamin-Alan in aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen führen in Abhängigkeit vom Molverhältnis in guten Ausbeuten zu den Aminoalanen $[\text{AlH}_{3-n}(\text{NR}_2)_n]_x$ ($n = 1, 2, 3$; $x = 1, 2, 3$) ¹¹⁷⁾ ¹¹⁸⁾.

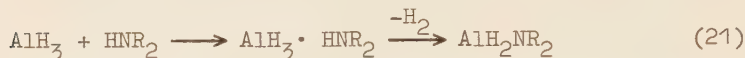
Im allgemeinen verlaufen diese Reaktionen unter Wasserstoffentwicklung schon unterhalb von 0°C quantitativ. So beginnt Me_2NH mit AlH_3 in OEt_2 bereits ab -40°C unter H_2 -Entwicklung zu reagieren, wobei die Umsetzung ohne Schwierigkeiten bis zum Tris(dimethylamino)-alan läuft ¹¹⁷⁾. Mit zunehmender Raumerfüllung von R sinkt infolge induktiver Effekte die Acidität der NH-Protomen und steigt andererseits die sterische Hinderung beim Aufbau des neuen Moleküls. Daher reagiert z.B. Pr^iNH mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ zwar schon bei Raumtemperatur langsam zum $(\text{AlH}_2\text{NPr}^i_2)_2$ ^{x)}, die Substitution des zweiten und dritten Hydrid-Wasserstoffs erfordert

x) Im Gegensatz zur Reaktion von AlH_3 in Äther geht der Umsetzung die Verdrängung von NMe_3 voraus. Nicht auszuschließen ist auch die vorgelagerte Koordination des Amins zu $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{B}$, jedoch sind nach J.K. RUFF ¹¹⁸⁾ Addukte wie $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NEt}_3$ nicht mehr stabil. Daher ist auch für das sterisch anspruchsvollere $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 \cdot \text{HNPr}^i_2$ eine geringere Stabilität zu erwarten.

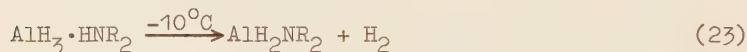
jedoch schärfere Bedingungen (24-stündiges Rückfluß-kochen in $\text{Pr}_2^{\text{i}}\text{NH}$) ²⁾.

Nach Untersuchungen von E. WIBERG und A. MAY ¹¹⁷⁾

geht der H_2 -Abspaltung bei der Reaktion von Me_2NH mit AlH_3 in Äther eine Adduktbildung voraus, die schematisch durch die Gleichung (21) beschrieben wird:

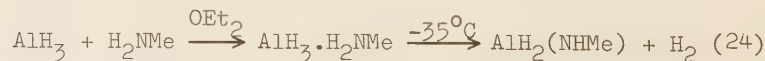


Im gleichen Sinne deuteten J.K. RUFF und M.F. HAWTHORNE ¹⁰²⁾ ihre Beobachtung, daß bei der Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{R}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ sich bis -40°C nur ein Mol H_2 entwickelt, während die Entwicklung des zweiten Mols erst beim Erwärmen der Reaktionslösung auf -10°C stattfand.



Ähnliche Überlegungen wurden für Reaktionen von primären Aminen mit Alan angestellt, mit dem Unterschied, daß hier zwei NH -Protonen für die Protolyse der Hydrid-Ionen zur Verfügung stehen ¹¹⁷⁾.

E. WIBERG und A. MAY berichteten 1955 ¹¹⁷⁾, daß die Umsetzung von Methylamin und Alan in Äther im Mol-verhältnis 1:1 bis -35°C 1 Mol Wasserstoff liefert. Bei Temperatursteigerung auf $20 - 100^\circ\text{C}$ geht das Primärprodukt Methylaminoalan in das feste, polymere Methyliminoalan über:



R. EHRLICH und Mitarbeiter ¹¹⁹⁾ fanden später, daß sich Polyäthyliminoalane auch durch die Reaktion von Trialkylamin-Alan mit Äthylamin, Acetonitril oder Äthylenimin darstellen lassen.

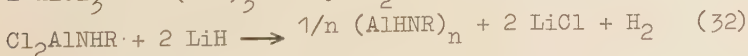
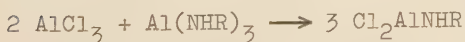
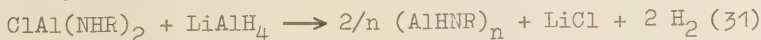
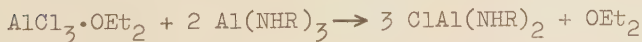
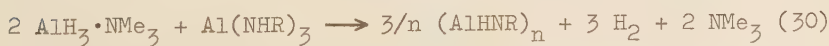


Ebenso führt die Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$ zum Polyäthyliminoalan:

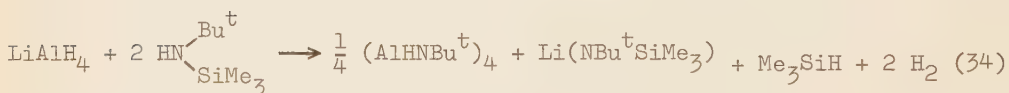
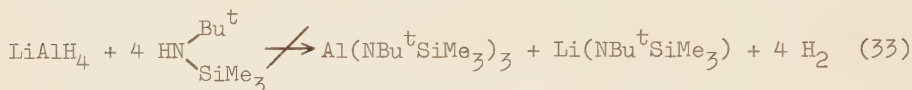


Es wurde berichtet, daß der Assoziationsgrad n der Produkte von den Reaktionsbedingungen abhängt. Höhere Reaktionstemperaturen und längere Reaktionszeiten führen zu höhermolekularen Produkten. Der Assoziationsgrad des in organischen Lösungsmitteln löslichen Produktanteils bewegt sich von $n = 3$ bis $n = 35$.

S. CUCINELLA, A. MAZZEI und W. MARCONI ¹²⁰⁾ fanden neue Synthesewege zu den Polyiminoalanen $(\text{AlHNR})_n$ ($\text{R} = \text{Bu}^n$):



Der Assoziationsgrad n der Produkte variiert von 6 bis 12. Für $R = \text{Pr}^i$ lag er zwischen 5 und 7. Angeregt durch das Ergebnis des Versuchs (19), bei dem nach der Gleichung (34) nicht das angestrebte, vermutlich monomere Aminoalan $\text{Al}(\text{NBu}^t\text{SiMe}_3)_3$, sondern das tetramere tert-Butyl-iminoalan anfiel,



untersuchten wir die noch ungenügend charakterisierten Polyiminoalane von neuem.

(Versuch 21, 22, 34, 37). Die Darstellung erfolgte im Falle von $R = \text{Bu}^t$ nach (24), bei $R = \text{Pr}^i$, Et nach (29).

Die Reaktion von $\text{Pr}^i\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ verläuft zunächst rasch, wobei LiCl als Niederschlag ausfällt. Die weitere H_2 -Entwicklung erfolgt langsam bei Raumtemperatur, und man muß 24 h rühren, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen (Versuch 34).

Es könnte daher möglich sein, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration) und durch gezielten Abbruch der Reaktion Zwischenprodukte zu isolieren. Dies gelang im Falle von Bu^tNH_2 . Unter schonenden Bedingungen ließ sich $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ isolieren (Versuch 20). Die neue Verbindung ist in Substanz und in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur

stabil und läßt sich im HV bei 30 - 40°C sublimieren.

In hochkonzentrierten Toluol-Lösungen setzt jedoch eine langsame Gasentwicklung schon bei Raumtemperatur ein, die von den Kristallen des noch Ungelösten auszugehen scheint. Aber auch in verdünnter Lösung beginnt ab 60°C die H₂-Entwicklung. Im Bombenrohr hatte das zweite NH-Proton bei 100°C in 3 Tagen vollständig ab-
reagiert (Versuch 21).^{x)}

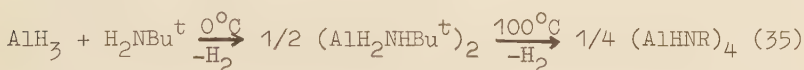
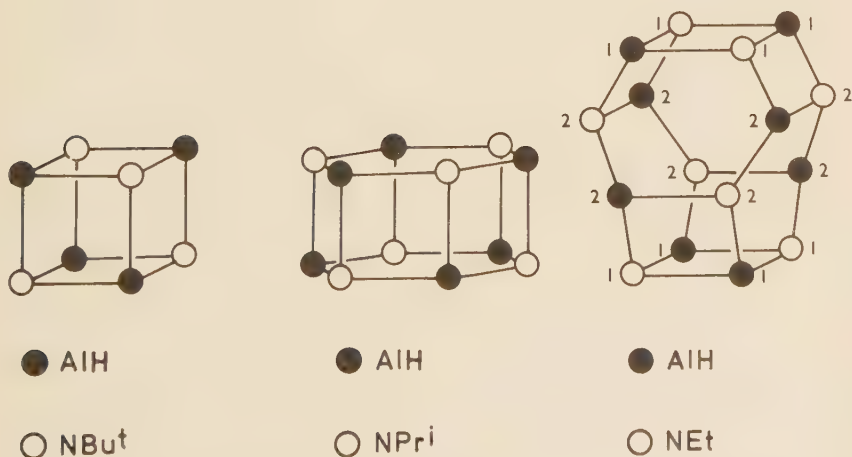


Abb. 19 Strukturmodelle der N-Alkyliminoalane (AlHNR)_n



x) Wahrscheinlich genügen auch zwei Tage zur quantitativen Umsetzung.

Die aus massen-, IR- und NMR-spektroskopischen Daten ermittelten Strukturen der Polyiminoalane $(AlHNR)_n$ zeigt die Abbildung 19.

$(AlHNBu^t)_4$ ist in der Gasphase tetramer und weist im 1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für Protonen der Bu^t -Gruppen auf. Seine Struktur ist damit analog zu der des $(PhAlNPh)_4$, das bereits röntgenstruktur-analytisch untersucht wurde. Kuban-analoge Strukturen sind auch in einer Reihe von anderen metallorganischen Verbindungen verwirklicht, z.B. bei



Entsprechend dem Massenspektrum (Versuch 37) liegt $(AlHNet)_8$ als reines Oktameres in der Gasphase vor. Zwei magnetisch verschiedene Äthylgruppen im Protonenspektrum und zwei AlH -Valenzschwingungen im IR-Spektrum stützen den Strukturvorschlag in Abb. 19, der sich an der durch Röntgenstrukturanalyse gesicherten Struktur von $(MeZnSPr^i)_8^{123})$ orientiert.

$(AlHNPr^i)_6$ ist hexamer, und alle Pr^i -Gruppen sind äquivalent (Versuch 34). Auch hier findet man eine Parallele im $(MeCdSPr^i)_6$, das von G.E. COATES und A. LANDER 1966 beschrieben wurde $^{124})$.

Unsere Ergebnisse wurden, soweit es den Assoziationsgrad der Verbindung angeht, kürzlich durch S. CUCINELLA e.a. bestätigt $^{125})$. Im Falle des $(AlHNPr^i)_6$ ist nun auch eine Röntgenstrukturanalyse veröffentlicht $^{126})$.

Bemerkenswert ist, daß die AlN-Abstände zwischen den beiden nahezu planaren AlN-Sechsringen ($1,956 \text{ \AA}$) deutlich größer sind, als die innerhalb der Ringe ($1,892 \text{ \AA}$), ein Effekt, der durch die gegenseitige Abstoßung der Pr^{I} -Reste im Molekül erklärt werden kann. Die Abhängigkeit des Assoziationsgrades von der Größe des Restes R beruht wahrscheinlich auf dem Bestreben, die Zahl der spannungsreicheren Vierringe zugunsten der Sechsringe zu verkleinern. Dem stehen die mit wachsenden Assoziationsgrad zunehmende sterische Abstoßung der Alkylreste, sowie Entropie-Effekte entgegen, sodaß die resultierenden Strukturen letzten Endes einen Kompromiß darstellen. Nach J.D. SMITH ¹²⁷⁾ folgt die Zahl p der Sechsringe in einem Molekül des Typs $(\text{RMXR}')_n$ (M = Metall der II. und III. Hauptgruppe oder entsprechendes Übergangsmetall; X = Element der V. bzw. VI. Hauptgruppe) der einfachen Beziehung:

$$p = n - 4$$

Die Zahl der Vierringe bleibt mit 6 konstant. Diese Formel, der auch - soweit Strukturen bis heute bekannt sind - die beschriebenen Iminoalane gehorchen, sagt zunächst noch nichts über die Zahl der Isomeren aus. Mit $n = 10$ lassen sich bereits drei Strukturisomere vorher sagen, und es ist zu erwarten, daß sich die Zahl der Isomeren pro gegebenem n mit steigendem n noch erhöht. Auf Grund allein des IR- und Protonen-NMR-spektrums war es daher nicht möglich, dem aus dem Sublimationsrückstand von $(\text{AlHNet})_8$

isolierten $(\text{AlHNEt})_{16}$ eine Struktur zuzuordnen. Der Assoziationsgrad $n = 16$ konnte zudem nicht zweifelsfrei aus den massenspektroskopischen Daten ermittelt werden (siehe auch Versuch 37). Die Argumente für $n = 15$ sind etwa gleichrangig. Die Beobachtung, daß sich die relativen Intensitäten der in Versuch 38 angegebenen Protonensignale bei den Umkristallisationen nicht änderte, ist ein Indiz für eine in ihrem Assoziationsgrad definierte Verbindung. Die Tatsache, daß nur drei magnetisch nicht äquivalente Äthylgruppen vorhanden sind, spricht für eine Gerüststruktur hoher Symmetrie. Bei der Aufarbeitung des Sublimationsrückstandes wurde nur auf die Reinisolierung der in Benzol in der Kälte am schlechtesten löslichen Komponente hingearbeitet. Für weitere Trennungsversuche durch fraktionierte Kristallisation waren die Substanzmengen zu gering, und wohl auch die Löslichkeitseigenschaften der weiteren noch in Lösung befindlichen Produkte zu ähnlich. Jedoch ist zu erwarten, daß in dem in Benzol löslichen Produktanteil außer den Äthyliminoalanen mit $n = 8$ und 16 noch weitere Verbindungen mit $8 < n < 16$ vorliegen. Ihre Trennung mit konventionellen Methoden (Kristallisation, Sublimation) dürfte jedoch schwierig sein.

Während wir $(\text{AlHNBu}^t)_4$ und $(\text{AlHNPr}^i)_6$ als in ihrem Assoziationsgrad eindeutig festgelegte Oligomere fanden, und EtNaAlH einen variablen Assoziationsgrad zeigt, stellt $(\text{AlHNMe})_n$ ein unlösliches, bis 200°C im HV nicht-

flüchtiges Produkt dar (Versuch 41), bei dem die vorausgehende Wasserstoff-Abspaltung durch hohen Polymerisationsgrad zunehmend erschwert wird ¹²⁸). Unter der Voraussetzung, daß der Assoziationsgrad n der Äthyliminoalane durch kinetische Produktkontrolle bestimmt wird, sollte es möglich sein, durch Erhöhung der Konzentration der Reaktionslösung den Anteil der Produkte mit $n > 8$ zu steigern. Bei der experimentellen Überprüfung dieser Annahme (Versuch 37) fiel ein Produkt an, dem auf Grund seiner spektroskopischen Eigenschaften die Formel $[(AlHNet)_6(AlH_2NHet)_2]$ zukommt. Der in Abb. 21 gezeigte Strukturvorschlag ist nur ein Beispiel aus einer Reihe von isomeren Verbindungen, die ebenfalls den spektroskopischen Daten entsprechen. Offenbar ist aber nur eine dieser Möglichkeiten verwirklicht worden (siehe Abb. 20).

Abb. 20 1H -NMR-Spektrum von $[(AlHNet)_6(AlH_2NHet)_2]$

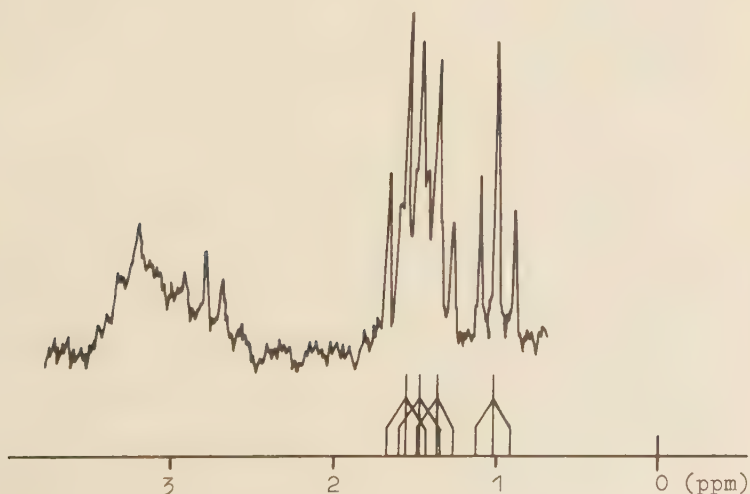
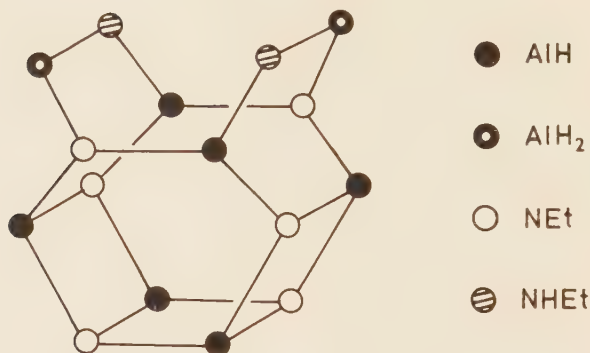


Abb. 21 Strukturvorschlag für $[(\text{AlHNet})_6(\text{AlH}_2\text{NHet})_2]$



$[(\text{AlHNet})_6(\text{AlH}_2\text{NHet})_2]$ stellt insofern eine Vorstufe zum $(\text{AlHNet})_8$ dar, als zweimalige H_2 -Abspaltung zum oktameren Iminoalan führen würde. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen fällt die schwerlösliche Verbindung aus der Benzollösung aus und reagiert im kristallinen Zustand offenbar sehr viel langsamer weiter.

Somit konnte eine weitere Verbindung des Typs

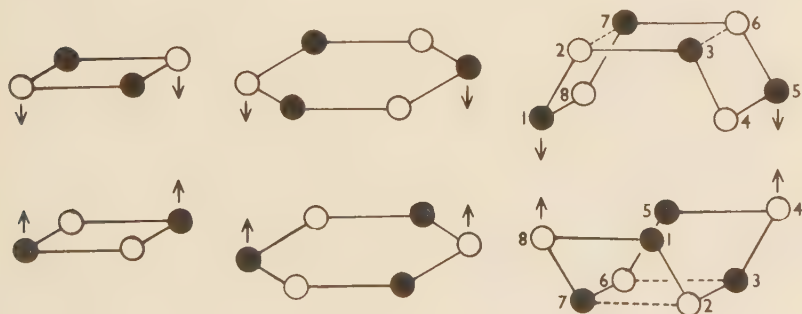
$[(\text{AlHNR})_n(\text{AlH}_2\text{NHR})_m]_2$ isoliert werden, nachdem S. CUCI-NELLA e. a. ¹²⁹⁾ kürzlich die Strukturaufklärung des

$[(\text{AlHNPr}^i)_3(\text{AlH}_2\text{NHPr}^i)_2]$ berichteten, dessen AlN-Gerüst dem Kohlenwasserstoff Twistan entspricht.

Wurden in der Einleitung die Unterschiede zwischen der Strukturchemie der BN- und derjenigen der AlN-Verbindungen herausgestellt, so sei jetzt darauf hingewiesen, daß sich die in Abb. 19 gezeigten AlN-Käfige durch Dimersisierung einfacher BN-Ringe konstruieren lassen. Würfel und hexagonales Prisma entstehen, wenn man zwei Diazadiboretin-Ringe um 90° gegenein-

ander verdreht, bzw. zwei um 60° verschobene Borazin-Ringe aufeinander legt. Die Konstruktion des Oktameren erfordert zunächst die Knüpfung zweier Bindungen B^2N^7 und B^6N^3 im wannenförmigen Tetrazatetraborocin, sodann Verbinden zweier um 90° gegeneinander verdrehter Teilchen über die Positionen 1, 4, 5 und 8. In dieser strukturellen Verwandtschaft äußert sich aber auch die Unfähigkeit des Aluminiums als Element der 3. Periode, einfache AlN-Ringe durch π -Bindungsanteile zu stabilisieren.

Abb. 22 Formaler Aufbau von AlN-Käfigen aus BN-Ringen



Spektroskopische Untersuchungen

Durch Kombination der Aussage von IR-, NMR- und der Massenspektroskopie erhält man Strukturinformationen über die bisher untersuchten Iminoalane. Ihre NMR-Daten sind in der nachfolgenden Tabelle einschließlich Literaturdaten und der chemischen Verschiebungen der entsprechenden Amine zusammengetragen.

Tab. 11 Kernresonanzdaten von Iminoalanen und Aminen

Verbindung	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	J (Hz)	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}$ d) (ppm)
$(\text{AlHNBu}^t)_4$	a) 1,32		a) 122	a) -293	
"	b) 1,46				
Bu^tNH_2	a) 0,93			c) -319	
$(\text{AlHNNPr}^i)_6$	a) 1,39 (CH_3) 6,5 a) 3,62 (CH) 6,5		a) 123	a) -313	b) -101 (CH_3) b) -79,3 (CH)
$(\text{AlHNNPr}^i)_6$	b) 1,51 (CH_3) 6,5 b) 3,71 (CH) 6,5 b) 4,57 (AlH)				
Pr^iNH_2	a) 0,82 (CH_3) 6,2 a) 2,84 (CH) 6,2			c) -334	e) -102,3 (CH_3) e) -85,7 (CH)
$(\text{AlHNEt})_8$	a) 1,29 (CH_3) 6,5 a) 1,38 (CH_3) 7,5 a) 3,10 (CH_2) 6,5 a) 3,22 (CH_2) 7,5		a) 158	a) -333	
$(\text{AlHNEt})_{16}$	a) 1,22 (CH_3) 6,5 a) 1,37 (CH_3) 7,0 a) 1,56 (CH_3) 7,5 a) 3,01 (CH_2) 6,5 a) 3,16 (CH_2) 7,0 a) 3,43 (CH_2) 7,5		a) 164		
EtNH_2				c) -355	

a) eigene Messungen

b) Lit. 125

c) Lit. 130

d) Interner Standard: C_6H_6

e) Lit. 131

Die ^1H -NMR-Spektren der Amine wurden in Benzol-Lösung aufgenommen.

Nach Veröffentlichung der ^{13}C -NMR-Daten ¹²⁵⁾ ist $(\text{AlHNPr}^i)_6$ die erste AlN-Verbindung, die kernresonanzspektroskopisch vollständig untersucht wurde. Wendet man die modellhafte Vorstellung des Zusammenhangs der chemischen Verschiebung mit der Elektronendichte am Kernort an, so findet man beim $(\text{AlHNPr}^i)_6$ einen Abzug von Elektronendichte aus den äußeren Bereichen des Moleküls; der umso stärker ist, je näher das betreffende Atom am Aluminium sitzt.

Einen Abschirmungsverlust der CH_3 -Protonen (1,09 ppm $\rightarrow$ 1,32 ppm) beobachtet man auch, wenn man von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ zum $(\text{AlHNBu}^t)_4$ übergeht, da nunmehr drei statt zwei elektropositive Al-Atome um die Elektronendichte am Stickstoff konkurrieren.

Das ^{14}N -NMR-Signal von $(\text{HAlNBu}^t)_4$ ist im Vergleich zum Bu^tNH_2 (-293 ppm; gegenüber -319 ppm) sogar noch etwas stärker tieffeld-verschoben als beim $(\text{HAlNPr}^i)_6/\text{H}_2\text{NPr}^i$. Es ist daher zu erwarten, daß in beiden Iminolanen ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen.

Der Strukturvorschlag für die Verbindung $(\text{AlNNet})_8$ geht davon aus, daß zwei magnetisch verschiedene Äthylgruppen beobachtet werden. Dem wird das Strukturmodell in Abb. 19 gerecht. Eine Sorte von Äthylgruppen ist danach an N-Atome (Typ 1) gebunden, die Bestandteile von zwei Vierringen und einem Sechsring sind, während die anderen zwei Sechsringen und einem

Vierring zugehören. Da aus den Betrachtungen an $(\text{HALNPr}^i)_6$ folgt, daß die Tieffeld-Verschiebung des CH_3 -Signals umso größer wird, an je mehr Vierringen die RN-Gruppe beteiligt ist, kann man die bei tieferem Feld liegenden ^1H -NMR-Signale den Äthylgruppen der N-Atome vom Typ 1 zuordnen.

Wie man auch am Beispiel des $(\text{ALHNET})_{16}$ sieht, geht eine Tieffeld-Verschiebung der Äthylgruppen mit einer Vergrößerung von $^3J_{\text{HH}}$ einher (Tab. 11).

Bei den ^{27}Al -NMR-Spektren beobachtet man einen großen Verschiebungs-Unterschied zwischen $(\text{ALHNBu}^t)_4$ und $(\text{ALHNPr}^i)_6$ einerseits und den Äthyliminoalanen andererseits, der nicht allein durch schwächeren +I-Effekt der Äthylgruppen erklärt werden kann.

Vielmehr scheinen in noch nicht durchsichtiger Weise die unterschiedlichen Bindungswinkel und eventuell auch Atomabstände dieser Moleküle verantwortlich zu sein. In den "kompakteren" Käfigen ($n = 4, 6$) ist das Al-Atom deutlich besser abgeschirmt. Die mit kleiner werdendem Rest R wachsenden Linienbreiten der ^{27}Al -Signale sind einerseits durch die geringere Symmetrie um das Al-Atom zu erklären, wenn man von $\text{R} = \text{Bu}^t$ nach Pr^i übergeht, andererseits im Fall der beiden Äthyliminoalane verständlich, da ihre Spektren aus mehreren, nicht aufgelösten Signalen großer Halbwertsbreiten entstehen.

Schon S. CUCINELLA ¹²⁵⁾ wies darauf hin, daß das

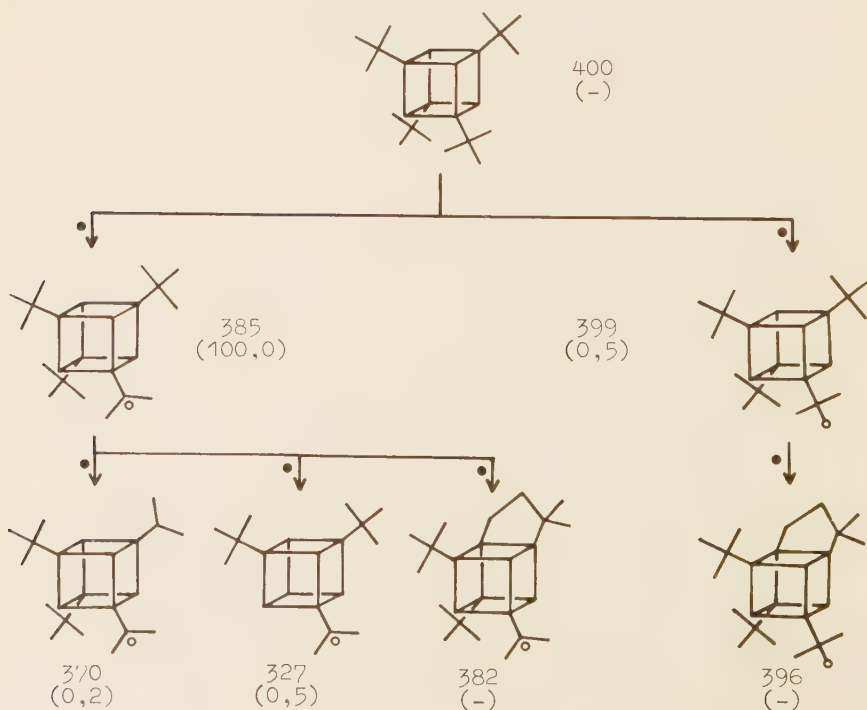
^1H -NMR-Signal der Hydrid-Wasserstoffe beim $(\text{AlH}\text{NPr}^i)_6$ ungewöhnlich weit zu tieferem Feld verschoben sei. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch Verlagerung von Elektronendichte in Richtung Aluminium sich der kovalente Charakter der AlH-Bindungen erhöht, d.h. der Hydridcharakter erniedrigt. Dem entsprechen die hohen AlH-Valenzschwingungsfrequenzen von $(\text{AlH}\text{NBu}^t)_4$ und $(\text{AlH}\text{NPr}^i)_6$ von 1865 cm^{-1} , bzw. 1845 cm^{-1} im Vergleich zu $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ mit ν_{AlH} bei 1792 cm^{-1} . Das Verhältnis $\nu_{\text{AlH}}/\nu_{\text{AlD}}$ wurde für $(\text{AlD}_2\text{NDBu}^t)_2$ und $(\text{AlD}\text{NBu}^t)_4$ zu 1,38, $\nu_{\text{NH}}/\nu_{\text{ND}}$ bei ersterer zu 1,34 bestimmt, was diese Schwingungen hinreichend als charakteristisch ausweist (theoretischer Wert: 1,41). Wie aus der Gegenüberstellung der Spektren von $(\text{AlH}\text{NBu}^t)_4$ und $(\text{AlD}\text{NBu}^t)_4$ in Versuch 22f ersichtlich ist, werden die Absorptionen von 1390 cm^{-1} bis 670 cm^{-1} durch die Deuterierung nicht in ihrer Lage beeinflußt. Sie können den Alkylgruppen zugeordnet werden. Die AlH-Deformationsschwingungen liegen bei 630 und 500 cm^{-1} . Die Zahl der Absorptionen, die durch die Deuterierung zu tieferen Wellenzahlen verschoben werden, ist beim $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ erwartungsgemäß größer, da hier durch die niedrigere Symmetrie des HAlN -Gerüsts (D_{2h}) mehr IR-aktive Gerüstschwingungen erscheinen, die durch Deuterium-Substitution beeinflußt werden können. Zuordnung von AlH-Deformationsschwingungen können nicht getroffen werden. Sie unterliegen vermutlich

starken Kopplungseinflüssen (Versuch 22e).

Beim $(AlHNEt)_8$ ordnen wir aus ähnlichen Überlegungen, wie bei der Zuordnung der 1H -NMR-Signale, heraus, die Schwingung bei 1855 an $^{-1}$ den AlH-Gruppen in Position 1, die bei 1820 an $^{-1}$ den AlH-Gruppen in Position 2 zu. Eine Kopplung dieser AlH-Valenzschwingungen gleichen Typs erfolgt offenbar nicht.

Durch Vergleich der deuterierten und nicht deuterierten Verbindungen, sowie durch Auswertung metastabiler Peaks konnte folgendes massenspektroskopische Abbau-schema abgeleitet werden:

Abb. 23 Fragmentierung von $(AlDNBu^t)_4$ bei 30 eV

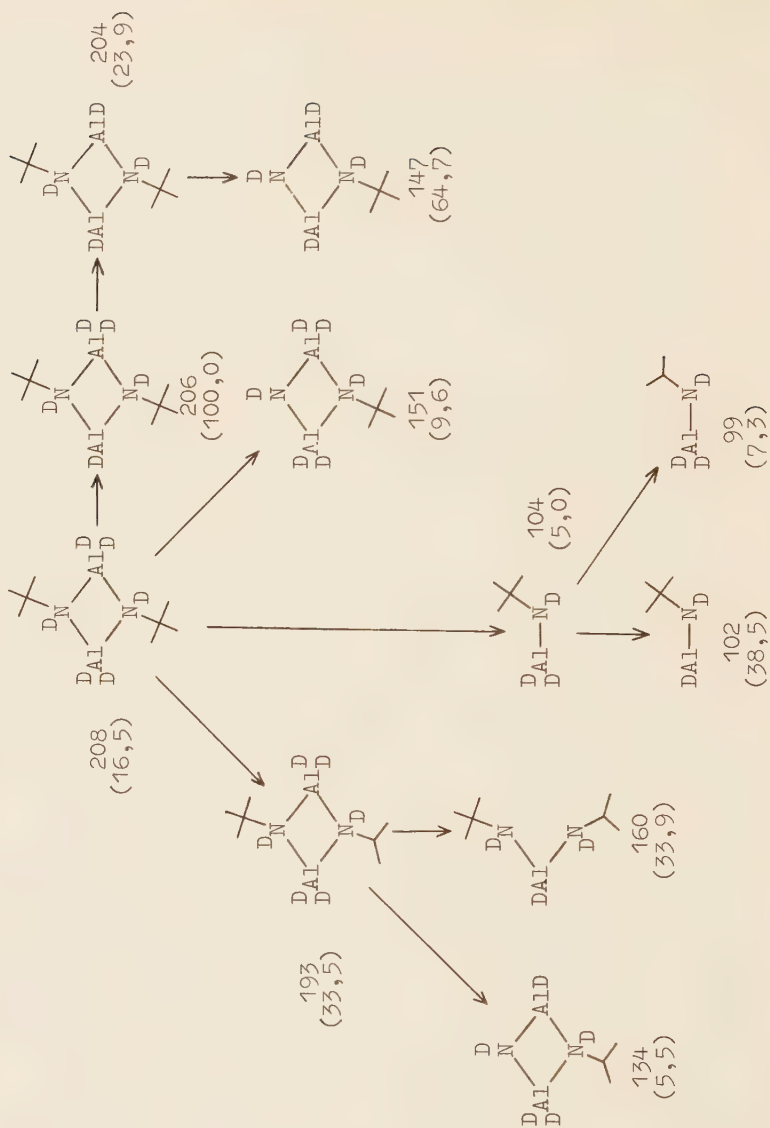


Das Signal bei $m/e = 185$ kann sowohl von einem durch zweifache Methylgruppenabspaltung doppelt ionisierten "AlN-Würfel", wie auch von einem AlN-Vierring nach Verlust einer Methylgruppe stammen. Es finden sich nämlich bei $m/e = 184,5$ und $185,5$ Peaks von sehr geringer Intensität, was auf die Anwesenheit doppelt ionisierter Teilchen hinweist. Andererseits zeigen die Massenspektren der halogenierten t-Butyliminoalane (siehe Kap. 2.3.6) eindeutig, daß AlN-Vierringe unter massenspektroskopischen Bedingungen auftreten können. Für den Übergang $385^+ \rightarrow 185^+ + 200$ gibt es keinen Beleg durch einen metastabilen Peak. Bemerkenswert ist, daß der Abbau des Moleküls nicht durch Abspaltung eines Deuteriums eingeleitet wird. Dies steht im Gegensatz zur folgenden Fragmentierung des $(AlD_2NDBu^t)_2$ (vgl. auch das Massenspektrum des $AlD_3 \cdot NMe_3$ im Anhang, S. 216, sowie des $(AlH_2NMe_2)_3$ Lit. 116). Die Abspaltung von HD im weiteren Verlauf des Abbaus ist wohl auf die räumliche Nähe der Methylprotonen und Hydridwasserstoffe im Molekül zurückzuführen.

Im Massenspektrum des $(AlD_2NDBu^t)_2$ fehlt für den Übergang Dimer $\rightarrow$ Monomer der Nachweis durch einen metastabilen Peak.

Wie beim $(AlHNBu^t)_4$, so besitzt auch beim $(AlHNPr^i)_6$ das nach Methylgruppenabspaltung entstandene Ion die weitaus größte Intensität (vgl. auch Lit. 125). Die übrigen Teile der beiden Spektren zeichnen sich

Abb. 24 Fragmentierung von $(\text{ALD}_2\text{NDBu}^t)_2$ bei 70 eV

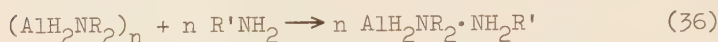


durch relativ große Linienarmut aus (Versuch 19 und 34). Das Spektrum des $(\text{AlHNPr}^i)_6$ bei 70 eV unterscheidet sich nicht wesentlich vom 30 eV-Spektrum. Reichliche Bruchstückbildung weist dagegen das Spektrum des $(\text{AlHNEt})_8$ auf (Versuch 37). Dabei werden bei der Fragmentierung auch niedrigere Assoziationsgrade als Ionen sichtbar ($n = 2$ bis 7). Das 15 eV-Spektrum weist aber die Verbindung als reines Oktameres aus.

2.3.2 Umsetzung von Dialkylaminoalanen mit primären Aminen

Die Einwirkung primärer Amine auf Aminoalane des Typs $(AlH_2NR_2)_n$ könnte folgende Reaktionen einleiten:

a) den Ringabbau unter Öffnung koordinativer Bindungen



b) eine Umaminierung



c) eine Substitution des Hydridwasserstoffs



Es ist zu erwarten, daß sich hieran Folgereaktionen anschließen, die unter H_2 -Verlust zu Iminoalanen führen können. Nach den hier ausgeführten Untersuchungen beeinflußt die Größe des Restes R die Art der Reaktionsprodukte beträchtlich. Daher muß unterschieden werden zwischen Aminoalanen mit großen und kleinen Resten R.

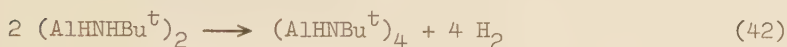
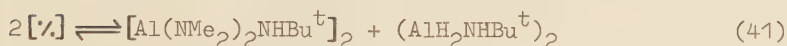
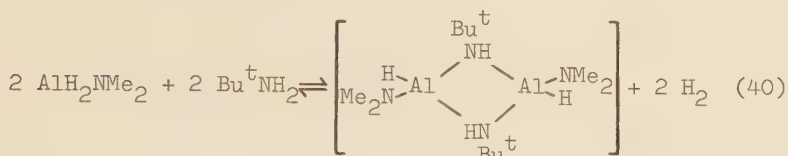
Setzt man $(AlH_2NMe_2)_3$ mit Bu^tNH_2 im Molverhältnis 1:1 unter schonenden Bedingungen um (Versuch 23), so entwickelt sich nur etwa die Hälfte des nach



erwarteten Wasserstoffs. Beim Aufbewahren der Reaktionslösung bei $-25^\circ C$ fällt nach einiger Zeit

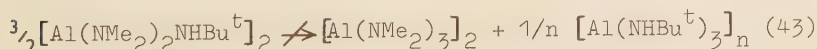
$[Al(NMe_2)_2NHBu^t]_2$ als relativ schwerlösliche Verbindung aus Toluol aus. Es ist zu vermuten, daß durch das wiederholte Abfiltrieren das Gleichgewicht der Liganden-

austauschreaktion (41) zunehmend nach rechts verschoben wird. Aus stöchiometrischen Gründen muß gleichzeitig $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ entstanden sein, das z. T. zum $(\text{AlHNBu}^t)_4$ weiterreagiert:

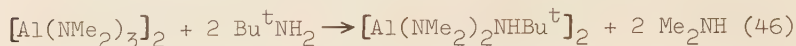
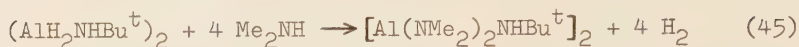
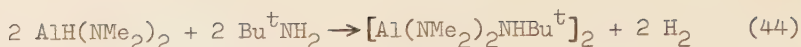


Die Isolierung von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ aus dem Filtrat gelang jedoch nicht. Die bei der destillativen Aufarbeitung beobachtete Gasentwicklung kann der Reaktion (42) zugeschrieben werden, zumal $(\text{AlHNBu}^t)_4$ im Destillat ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbar ist. Jedoch war die Dauer der Hitzeeinwirkung zu kurz, um die Reaktion zur Vollendung zu bringen ^{x)}.

$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ ist das erste Tris(amino)alan, das primäre und sekundäre Aminoreste enthält. Es verdankt seine Existenz dem Umstand, daß die weitergehende Symmetrisierung nach Gleichung (43) zu $[\text{Al}(\text{NHBu}^t)_3]_n$ führen müßte, dessen Bildung aber vermutlich aus sterischen Gründen nicht begünstigt ist.



x) Eine einfachere Produktverteilung hätte wahrscheinlich die Reaktion im Bombenrohr bei 100°C erbracht.



$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ wurde auch durch unabhängige Synthese aus $[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$ und Bu^tNH_2 dargestellt (Versuch 25). Das gleiche Produkt dürfte gemäß den Reaktionen (45) und (46) darstellbar sein, das alle vorgelagerten Reaktionsgleichgewichte durch die Schwerlöslichkeit von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ in Toluol in dessen Richtung verschoben werden.

Die Reaktion von $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit MeNH_2 im Molverhältnis 1:1 (Versuch 16) liefert nach Beobachtungen aus Vorversuchen schon bei Raumtemperatur 2 Mole H_2 pro Mol Amin. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt jedoch schnell ab, wenn etwa 50 % des Amins reagiert haben. Zugleich beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen, sodaß das Reaktionsgeschehen heterogen wird. Um die Reaktion zu beschleunigen und um das thermodynamisch stabilste Produkt zu erhalten, wurde die Umsetzung im Bombenrohr bei 150°C ausgeführt. Sie verlief in 48 h quantitativ, d. h. die Lösung enthielt keinen Hydridwasserstoff mehr. Das nach mehrmaliger Reinigung erhaltene kristalline Produkt erwies sich als ein Dimethylamino-methyliminoalan, das in der Gasphase heptamer vorliegt.

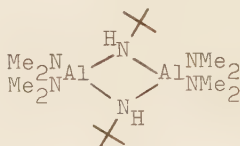
Anders verläuft die Reaktion vom Typ (36), wenn statt

$(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ das dimere Di(isopropylamino)alan mit Bu^tNH_2 umgesetzt wird (Versuch 24). Die H_2 -Entwicklung bei Raumtemperatur verläuft dann sehr langsam. Die Reaktionsmischung wurde daher im Bombenrohr 3 Tage auf 150°C erhitzt. In einem Parallelversuch wurde 12 h lang auf 240°C erhitzt. In beiden Fällen war die H_2 -Entwicklung nicht quantitativ, und nach Abziehen aller bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile blieb nur $(\text{AlHNBu}^t)_4$ zurück, das an Hand seines ^1H -NMR- und IR-Spektrums identifiziert wurde. Aus der Ausbeute an $(\text{AlHNBu}^t)_4$ geht ebenfalls hervor, daß das Bu^tNH_2 das weniger acide Pr^i_2NH vollständig verdrängt hat. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob die Reaktion durch eine Umaminierung nach (37) oder durch eine Substitution vom Typ (38) eingeleitet wird. Pr^i_2NH wurde mit den flüchtigen Bestandteilen bei der Aufarbeitung entfernt. Offenbar reagiert es bis 240°C nicht mit $(\text{AlHNBu}^t)_4$, und zwar wohl deshalb, weil das sperrige Diisopropylamin nicht an den sterisch gut abgeschirmten Al-Atomen des Al_4N_4 -Käfigs angreifen kann. Die Bildung eines $[\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_2\text{NHBu}^t]_n$ in Analogie zu Reaktion (41) ist offenbar aus sterischen Gründen ebenfalls nicht begünstigt.

Spektroskopische Untersuchung von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ und $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ zeigt jeweils ein Signal für die Dimethylamino- und die t-Bu-

tylaminogruppen. Diesem Befund wird der Strukturvorschlag gerecht, der die Bu^t -Gruppen in den Brückenpositionen in trans-Stellung zueinander zeigt.

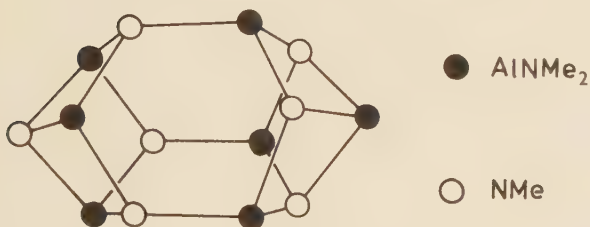


Dafür spricht auch, daß das Signal der Bu^t -Gruppen nahezu an der gleichen Stelle erscheint, wie beim $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$. Das ^{27}Al -NMR-Signal ist sehr breit und liegt mit 97 ppm im für Al der KZ = 4 typischen Bereich. Im IR-Spektrum ist eine sehr scharfe NH-Bande bei 3255 cm^{-1} zu finden, die anzeigt, daß das sterisch gut abgeschirmte NH-Proton nicht an H-Brückenbindungen beteiligt ist. Laut Massenspektrum ist die Verbindung auch in der Gasphase dimer. Bis zu drei der exocyclischen Dimethylaminogruppen werden abgespalten, wobei der AlN-Vierring erhalten bleibt.

Das komplexe ^1H -NMR-Spektrum des $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$ (siehe S. 158) liefert keinen exakten Hinweis auf eine mögliche Struktur. Die Tatsache, daß bei der massenspektroskopischen Fragmentierung nacheinander sämtliche Me_2N -Gruppen abgespalten werden, belegt den exocyclischen Charakter dieser Gruppen. Das sehr breite ^{27}Al -NMR-Signal liegt im Bereich des vierfach koordinierten Aluminiums. Es liegt eine relativ stark asymmetrische Umgebung um die Al-Atome nahe, worauf auch

das sehr breite ^{14}N -NMR-Signal hinweist, das eine sinnvolle Angabe von $\delta^{14}\text{N}$ -Werten nicht mehr erlaubt. Auf Grund der vorliegenden Information läßt sich für $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$ dasselbe AlN-Käfiggerüst vermuten, das der Verbindung $(\text{MeAlNMe})_7$ zugrunde liegt. Dieses Iminoalan stellten J. D. SMITH e. a. ¹³²⁾ im Jahre 1973 dar. Sie klärten es auch strukturell auf.

Abb. 25 Strukturvorschlag für das Amino-iminoalan
 $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$

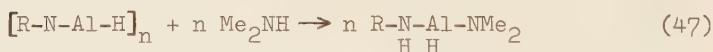


Der Übersichtlichkeit halber wurden die Substituenten in Abb. 25 nicht mit eingezeichnet. Entsprechend der SMITH'schen Regel beobachten wir 3 Sechsringe und 6 Vierringe im AlN-Skelett. Da die CN-Bindung kürzer ist als die AlC- oder AlN-Bindung, haben die N-Alkylgruppen engeren Kontakt miteinander. Sie sind daher in erster Linie bestimmend für den Assoziationsgrad n der Iminoalane ¹²⁷⁾, was sich z. B. darin äußert, daß $(\text{MeAlNMe})_7$ und $(\text{EtAlNMe})_7$ denselben Assoziationsgrad

besitzen. Trotz der sperrigen Me_2N -Gruppen gilt dies offenbar auch noch für das $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$.

2.3.3 Umsetzung von Iminoalanen mit Dimethylamin

Wie bei der Reaktion von Aminoalanen mit primären Aminen kann man auch bei der Einwirkung von sekundären Aminen eine Reihe von Reaktionen erwarten. Bei vergleichbaren Systemen ($\text{RNH}_2 + \text{AlH}_2\text{NR}'_2$; $\text{R}'_2\text{NH} + \text{AlHNR}$) müßten letztlich dieselben Reaktionsprodukte entstehen. Es ist aber auf jeden Fall zu erwarten, daß der Abbau des Iminoalans durch protonierende Substitution gemäß (47) in Konkurrenz tritt zur Substitution (48), wobei (47) auch Zwischenstufe der Reaktion (48) sein kann.



Beide Reaktionswege werden bei der Umsetzung von $(\text{AlHNR})_n$ ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Pr}^i, \text{Et}$) mit Dimethylamin beschritten; ihr relatives Ausmaß variiert mit R.

So reagiert $(\text{AlHNBu}^t)_4$ bei etwa 60°C langsam mit Me_2NH (Molverhältnis 1:4) (Versuch 26), wobei knapp die Hälfte des theoretisch möglichen Wasserstoffs frei wird. Aus der Benzollösung fällt $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ aus. Die Stöchiometrie der Reaktion läßt sich somit durch die Gleichung (49) wiedergeben, d. h. die Umsetzung erfolgt nicht im eingegebenen Molverhältnis,

sondern benötigt doppelt soviel Dimethylamin:



Ein bereits von Me_2NH "befallener" Hydridwürfel reagiert offenbar viel schneller mit weiterem Me_2NH , als ein unversehrter. In Analogie zu der von J. K. GILBERT und J. D. SMITH ¹³⁴⁾ untersuchten Reaktion (50) kann nach dem Angriff des Me_2NH zunächst der Abbau von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ zu $(\text{Me}_2\text{NAlHNBu}^t)_2$ erfolgen, welches dann mit weiterem Me_2NH relativ schnell abreagiert.



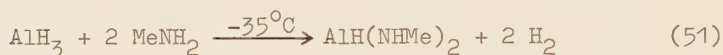
Daß beim ersten Reaktionsschritt, dem nucleophilen Angriff des Amins, sterische Verhältnisse und die Acidität des NH-Protons eine Rolle spielen, geht daraus hervor, daß $(\text{AlHNBu}^t)_4$ bis 240°C nicht mit Pr^i_2NH reagiert (vgl. S. 85).

$(\text{AlHNPr}^i)_6$ und $(\text{AlHNet})_8$ reagieren mit Me_2NH in Benzol unter Bildung von schwer zu identifizierenden und zu trennenden Produkten (Versuch 40), sodaß hier nur auf das unterschiedliche Reaktionsverhalten beider Käfigmoleküle hingewiesen werden kann. $(\text{AlHNPr}^i)_6$ reagiert, ähnlich wie $(\text{AlHNBu}^t)_4$, unter langsamer H_2 -Entwicklung bei 65°C , wobei bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:6 in 48 h nur etwa 40 % der theoretisch möglichen Menge H_2 frei wird. Dagegen reagieren beim $(\text{AlHNet})_8$ ca. 80 % der Me_2NH -Moleküle relativ rasch bei milden Bedingungen (Raumtemperatur; 4 h) unter

H₂-Entwicklung. Die Erklärung dafür ist darin zu suchen, daß die Äthylgruppen das (AlHNEt)₈ schlechter gegen den Angriff des Me₂NH abschirmen.

2.3.4 Zur Darstellung von Al₃H₃(NBu^t)₂(NHBu^t)₂

Die Umsetzung von AlH₃ mit überschüssigem MeNH₂ führt nach E. WIBERG und A. MAY ¹¹⁷⁾ zu Bis(methylamino)- und Tris(methylamino)-alan:



Die Reaktionsgleichungen (51) und (52) stellen jedoch nur den Idealfall dar, da die Umsetzungen von Nebenreaktionen begleitet sind. Dazu kommt, daß die Produkte leicht unter Methylamin-Abspaltung kondensieren. Das Endprodukt dieser Kondensationsreaktionen soll ein polymeres Iminoalan des Typs (MeHNAI_nMe)_n sein ¹¹⁷⁾.

Bei Verwendung des im Vergleich zu MeNH₂ sehr viel sperrigeren Bu^tNH₂ sollte es möglich sein, stabilere Zwischenprodukte zu isolieren. Diese sollten ihrerseits einen detaillierten Einblick in den Aufbauweg zum (AlHNBu^t)₄ gestatten. Wie bereits auf S. 66 beschrieben, stellt (AlH₂NHBu^t)₂ ein derartiges Zwischenprodukt dar. Durch Verwendung von AlH₃·NMe₃ an Stelle von AlH₃ in Äther könnte aber eine kinetische Stabilisierung weiterer Zwischenstufen möglich werden.

Setzt man $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Bu^tNH_2 im Molverhältnis 1:1,25 um, dann entsteht in der Hauptsache $(\text{AlHNBu}^t)_4$ (Versuch 33), daneben aber noch ein weiteres Produkt, das auf Grund seiner spektroskopischen Eigenschaften als $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ identifiziert wurde:

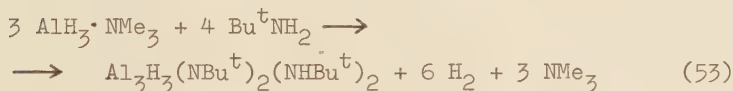
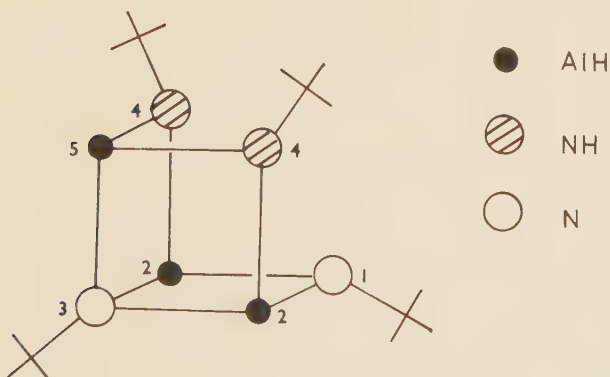


Abb. 26 Strukturvorschlag für $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$



Die Abtrennung der neuen Verbindung vom begleitenden $(\text{AlHNBu}^t)_4$ erwies sich als schwierig. Sie konnte durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol nur unvollkommen erreicht werden. Laufend kleiner werdende Substanzmengen ließen jedoch eine Reinigung bis zur völligen Analysenreinheit nicht mehr zu.

Die spektroskopischen Daten des neuen Amino-imino-alans, die nachstehend diskutiert werden, führen zu dem Strukturvorschlag der Abb. 26. Danach sind die vier N-Atome angenähert tetraedrisch angeordnet; auf Grund dieser Anordnung sind drei magnetisch nicht äquivalente t-Butylgruppen zu erwarten. Die Protonensignale bei 1,37 und 1,40 ppm ordnen wir den Bu^t -Gruppen in 1 bzw. 3 zu, das Signal bei 1,21 ppm den Bu^tNH -Gruppen in 4. Ihre Intensitäten stehen im Verhältnis 1:1:2. Im IR-Spektrum beobachtet man, wie vom Strukturmodell gefordert, zwei AlH-Valenzschwingungen bei 1830 und 1785 cm^{-1} . Erstere entspricht den AlH-Gruppen in 2, letztere muß der AlH-Gruppe in 5 zugeordnet werden. Offenbar bewirken die Bu^tNH -Gruppen in 4, die ja nur an zwei Al-Atome gebunden sind, zusammen mit der Bu^tN -Gruppe in 1 eine deutliche Erhöhung des Hydridcharakters des Wasserstoffs in 5. Die NH-Valenzschwingung liegt bei 3265 cm^{-1} und ist somit mit der des $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ (3210 cm^{-1}) in etwa vergleichbar. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum der Verbindung kann, ebenso wie ihr ^{14}N -NMR-Spektrum, durch Überlagerung von mehreren breiten Signalen nicht äquivalenter Kerne gedeutet werden. Der Wert $\delta_{\text{Al}} = 136$ ppm zeigt jedoch, daß die Al-Atome insgesamt schlechter abgeschirmt sind, als in $(\text{AlHNBu}^t)_4$. Dem Massenspektrum (vgl. S. 188; dort sind auch die von den Begleitverbindungen herrührenden Signale aufgeführt) ist zu entnehmen, daß Verbindungen mit

noch größerem N:Al-Verhältnis des Typs

$\text{Al}_3\text{H}_{3-n}(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_{2+n}$ existieren müssen. Die Peaks der den Teilchen mit $n = 1$ und 2 entsprechenden Ionen sind beobachtbar. Es bedarf aber noch weiterer Untersuchungen, um festzustellen, ob sich ihre Strukturen vom gleichen AlN-Gerüst ableiten.

Somit liegt mit $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ eine weitere Verbindung vor, die als Vorstufe auf dem Weg zum AlN-Würfel aufgefaßt werden kann. Ihr AlN-Gerüst leitet sich von einem Würfel ab, bei dem eine Ecke entfernt wurde. Es müßte nur eine Adduktbildung von AlH_3 in Position 3 erfolgen, sowie zweimalige H_2 -Abspaltung, um den Cubus zu vollenden.

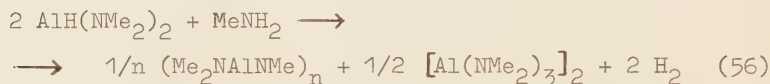
2.3.5 Reaktion von Alanen und Aminoalanen mit Methylamin im Molverhältnis 2:1, Aufbau des AlN-Adamantangerüsts

1968 berichteten R. EHRLICH und A. R. YOUNG II (35), daß bei Reaktionen von Acetonitril mit Trimethyl- oder Triäthylamin-Alan nach (54) unter schonenden Bedingungen N-Äthylimino-dialane des Typs $[\text{EtN}(\text{AlH}_2)_2]_n \cdot \text{NR}_3$ ($n = 1, 2$) entstünden. S. CUCINELLA e. a. (120) konnten diese Ergebnisse aber nicht bestätigen. Sie schlossen vielmehr aus den IR-Spektren der anfallenden Reaktionsprodukte auf eine Mischung von $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ bzw. $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ mit $(\text{AlHNet})_n$. Daraus folgt, daß N-Alkylimino-dialane, falls sie als Reaktionszwischenstufen entstehen, leicht z.B. nach (55)

disproportionieren.



Wie aus Versuch 15 hervorgeht, zeigt Bis(dimethyl-amino)alan bei der Reaktion mit MeNH_2 ein ähnliches Verhalten, d. h. das erwartete Bis(alanyl)amin (Imino-dialan) zerfällt in ein Iminoalan und ein Alan-Derivat. So reagiert $[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$ quantitativ mit Methylamin nach Gleichung (56) unter H_2 -Entwicklung ab.

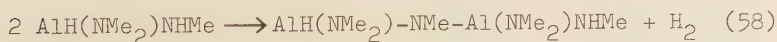
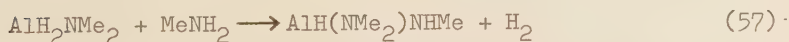


Identifiziert wurde zwar nur das Tris(dimethylamino)-alan, jedoch fordert die Stöchiometrie der Reaktion, daß auch $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_n$ entstanden sein muß.

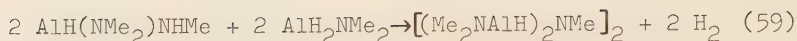
Das Ergebnis der Umsetzung von Trimethylamin-Dichloralan mit MeNH_2 im Molverhältnis 2:1 (Vorversuch, siehe S. 156) läßt sich ebenfalls im Sinne einer Disproportionierung deuten. Bei nahezu quantitativem Umsatz (H_2 -Entwicklung) konnte $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ NMe}_3$ isoliert werden. Die dem Iminoalan entsprechende Komponente des Reaktionsproduktes konnte jedoch nicht charakterisiert werden. Auch diese Beobachtungen bestätigen die Tendenz, daß N-Alkylimino-dialane zu polymeren oder oligomeren Produkten weiterreagieren. Hierin ähneln sie den Diborylaminen, die ebenfalls schon bei milden Bedingungen unter Bildung von Borazinen abreagieren ¹³⁶⁾.

Trotz dieser Tendenz können Iminodialane stabil sein. Allerdings muß dann ein stabilisierender Faktor hinzukommen. Dies lehrt das Iminodialan $\text{MeN}(\text{AlClNMe}_2)_2$, das sich als Dimeres stabilisiert, thermisch beträchtlich stabil ist und keine Tendenz zu einer Zersetzung in $(\text{AlClNMe})_n$ oder $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_n$ zeigt ⁶⁾.

Durch die Dimerisierung erreicht es eine adamantanartige Molekülstruktur (vgl. S. 2), die durch Röntgenstrukturanalyse gesichert ist ⁷⁾. Dieses Gerüst sollte sich durch Reaktion von Dimethylaminoalan mit Methyamin im Molverhältnis 2:1 aufbauen lassen (Versuch 10). In der Tat entsteht bei praktisch quantitativer H_2 -Entwicklung die Verbindung $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$. Sie ließ sich in 11 %-iger Ausbeute abtrennen. Wie in der Versuchsbeschreibung (S. 153) erwähnt, erhöhen sinkende $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ -Konzentrationen den Anteil des "Adamantan-Käfigs". Hieraus folgt, daß die Produktbildung vor allem kinetisch kontrolliert wird. Nach der nur als formal aufzufassenden Reaktionsgleichung (57) entsteht zunächst als Zwischenprodukt ein Dimethylamino-methylaminoalan, welches entweder mit seinesgleichen zu polymeren Produkten (z. B. nach (58)) oder mit noch vorhandenem $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ zum Tetrakis(dimethylamino)-bis(methylimino)-tetraaluminium-tetrahydrid (nach (59)) reagiert:



usw.

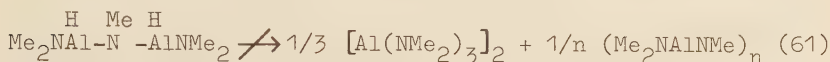
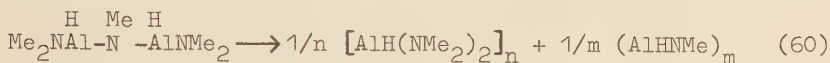


Es gibt jedoch noch eine ganze Reihe weiterer Möglichkeiten für Nebenreaktionen, die alle zur Verkleinerung der Ausbeute an dem Adamantan-Analogen beitragen. Für die niedrige Ausbeute ist auch die schwierige Abtrennung von den übrigen Reaktionsprodukten verantwortlich.

Spektroskopische Daten bestätigen für die neue Verbindung $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ die adamantan-analoge Struktur (Abb. 1). Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint das Signal der Me_2N -Gruppen bei 2,23 ppm, das der Methyliminogruppen bei 3,27 ppm. Sie bestätigen damit die hohe Symmetrie dieser Verbindung. Der Wert von $\delta^{27}\text{Al} = 133$ ppm entspricht Aluminium der KZ = 4. Im ^{14}N -NMR-Spektrum beobachtet man nur ein Signal bei -358 ppm, das den Dimethylaminogruppen zugeordnet werden muß. Das Signal der Methyliminogruppen sollte bei tieferem Feld erscheinen, ist aber zu breit, um festgelegt werden zu können. Im Massenspektrum (Tab. 17) wird $(\text{M}-1)^+$ gefunden.

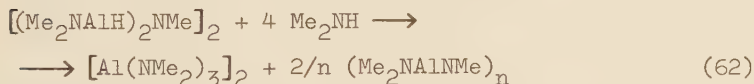
Reines $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ ist als nahezu kugelförmiges und insgesamt unpolares Molekül relativ flüchtig und sublimiert im HV bei 100°C. Sind jedoch von der Synthese her stammende Nebenprodukte beigemischt, so beobachtet man beim Erhitzen auf 120°C im HV eine Zersetzungsreaktion, die zur Bildung von $[\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2]_n$ Anlaß gibt, welches seinerseits durch Sublimation laufend aus der Reaktionsmischung entfernt wird (Versuch 11).

Diese Zersetzung folgt aber offenbar nur einem der beiden möglichen Zerfallswege, nämlich (60).



Über den Mechanismus der Reaktion (60), die schließlich zum vollständigen Zerfall des $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ führt, können keine Angaben gemacht werden. Anscheinend wirken aber die vorhandenen Verunreinigungen beschleunigend auf diesen Vorgang.

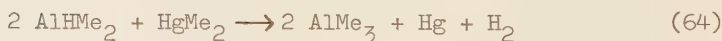
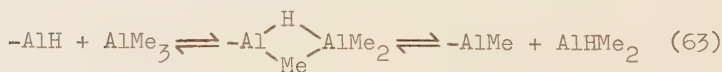
$[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ reagiert mit Me_2NH bereits unter milden Bedingungen rasch und quantitativ ab (Versuch 14).



Danach erfolgt ein Abbau des Adamantan-Käfigs, bzw. eine Disproportionierung des zu erwartenden Aminoiminoalans $[(\text{Al}(\text{NMe}_2)_2)_2\text{NMe}]_2$ im Sinne der Gleichung (62). Ein peraminierter AlN-Adamantan-Typ ist offenbar aus sterischen Gründen nicht stabil. Das im Zuge der Umsetzung nach (62) entstehende $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_n$ muß nicht notwendigerweise als Heptamer, wie unter 2.3.2 beschrieben, auftreten. Vielmehr deutet die ölige Beschaffenheit des Sublimationsrückstandes auf höhere Assoziationsgrade hin. In diesem Zusammenhang sei der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Assoziationsgrad n bei der Darstellung von $(\text{MeAlNMe})_n$

erwähnt ¹³⁷⁾ ¹³⁸⁾ .

$[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ ist auch empfindlich gegenüber elektrophilen Angriffen. Bei dem Versuch, seine Hydridwasserstoffe durch Methylgruppen zu substituieren, setzten wir allerdings ohne Erfolg HgMe_2 als mildes Alkylierungsmittel ein (Versuch 13). Daß unter den gewählten Bedingungen keine Reaktion erfolgte, ist erklärlich, da nach J. K. RUFF ¹⁰³⁾ HgMe_2 selbst mit $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ nur langsam reagiert. Beim Zusatz von katalytischen Mengen $(\text{AlMe}_3)_2$ begann, wenn auch langsam, eine H_2 -Entwicklung, und es schied sich Hg ab. Wir nehmen an, daß AlMe_3 mit $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ im Sinne der Gleichung (63) reagiert, und daß gebildete Methylalane dann von HgMe_2 nach (64) methyliert werden. Damit bildet sich der "Katalysator" der Methylierung wieder zurück. Allerdings ließ sich die erwartete Verbindung $[(\text{Me}_2\text{NAlMe})_2\text{NMe}]_2$ nicht fassen.



Der vorgeschlagene Reaktionsablauf erfährt eine Stütze durch die Beobachtung, daß beim Ersatz des $(\text{AlMe}_3)_2$ durch das weniger lewis-acide $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ keine Reaktion mehr mit HgMe_2 erfolgte.

2.3.6 Amino- und Imino-halogenoalane

Die Halogenierung von Alanaten, Amin-Alanen und Aminoalanen mit Quecksilberhalogeniden nach J. K. RUFF¹⁰³⁾ ist sicher die eleganteste Methode für eine Hydrid/Halogenid-Substitution. Da nucleophile Substitutionen den Abbau bzw. eine Disproportionierung von Iminoalanen zur Folge haben, wurde untersucht, ob das Polyedergerüst von Amino- und Iminoalanen bei elektrophilen Substitutionsreaktionen erhalten bleibt.

Amino-halogenoalane

Wie schon in Abschnitt 2.2.3.1 dargelegt wurde, lassen sich durch Umsetzung von $(AlH_2NMe_2)_3$ mit HgX_2 ($X = Cl, Br, J$) im geeigneten Molverhältnis sowohl die Dimethylamino-halogenoalane $(AlHXNMe_2)_n$, als auch die Dimethylamino-dihalogenoalane $(AlX_2NMe_2)_2$ darstellen. Die Versuche 28 und 29 zeigen, daß sich dieses Verfahren auch auf $(AlH_2NHBu^t)_2$ übertragen läßt. Bei Raumtemperatur wird dieses Aminoalan gemäß (65) bzw. (66) quantitativ chloriert.



Eine Umsetzung im Sinne der Stöchiometrie nach (65) muß nicht zu reinem $(AlHClNHBu^t)_2$ führen. Vielmehr kann, abhängig von den einzelnen Geschwindigkeitskonstanten, das volle Spektrum der Verbindungen

$\text{Cl}_{4-n}\text{H}_n(\text{AlNHBu}^t)_2$ auftreten. Das IR-Spektrum des nach (65) dargestellten Produkts weist mit drei ν_{NH} -Schwingungen ($3210, 3190, 3175 \text{ cm}^{-1}$) und drei AlH-Valenzschwingungen ($1910, 1885, 1840 \text{ cm}^{-1}$) in der Tat darauf hin, daß kein einheitliches Reaktionsprodukt entstanden ist. Dabei gibt der Vergleich der ν_{NH} -Banden von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ und $(\text{AlClNHBu}^t)_2$, daß die Bande bei 3190 cm^{-1} der Verbindung $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ zuzuordnen ist. Einen weiteren Hinweis auf die Uneinheitlichkeit des $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ gibt die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie. Ihr Signal (Abb. 41) setzt sich aus einer breiten und einer schmalen Komponente zusammen, wobei die Lage der letzteren sehr gut mit $\delta^{27}\text{Al}$ von $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$ übereinstimmt. Man beobachtet also die gleichen Erscheinungen, wie bei den Verbindungen $(\text{AlHXNMe}_2)_n$ (siehe S. 54). Wie weiter unten gezeigt wird, reagiert das nach (65) erhaltene Produkt jedoch als reines $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$. Die perchlorierte Verbindung ist laut Massenspektrum dimer. Da $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ ebenfalls den Assoziationsgrad $n = 2$ besitzt, darf angenommen werden, daß die Hydrido-Halogenoverbindungen auch dimer sind. Wie beim $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$, so sind auch beim $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$ im Massenspektrum Signale des Monomeren zu finden, ohne daß der Übergang Dimer $\rightarrow$ Monomer durch einen metastabilen Peak belegt ist. Bei einem Vergleich der ^{27}Al -NMR-Werte von $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ und $(\text{AlX}_2\text{NHBu}^t)_2$ ($X = \text{H}, \text{Cl}, \text{NMe}_2$) stellt man fest, daß letztere gegenüber ersteren um etwa 6 ppm

zu höherem Feld verschoben sind. Etwa der gleiche Unterschied besteht zwischen den ^{27}Al -NMR-Verschiebungen von $(\text{AlBr}_2\text{NHP}^{\text{i}})_n$ (112,1 ppm) und $(\text{AlBr}_2\text{NMe}_2)_2$ (118,8 ppm). Daraus geht hervor, daß $\delta^{27}\text{Al}$ nicht völlig unempfindlich gegenüber Einflüssen aus den äußeren Molekülbereichen ist.

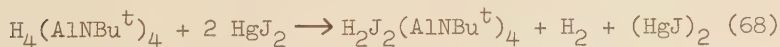
t-Butylimino-halogenoalane

Ebenso, wie die Aminoalane, reagieren auch die Iminoalane meist ziemlich glatt mit Quecksilberhalogeniden. In Toluollösung reagiert z. B. $(\text{AlHNBu}^{\text{t}})_4$ mit HgCl_2 und HgBr_2 nach (67) unter H_2 -Entwicklung.



Diese ist im Fall von $\text{X} = \text{Br}$ und, wenn man die analytischen Daten des Reaktionsprodukts betrachtet, auch für $\text{X} = \text{Cl}$ praktisch quantitativ (Versuche 27 und 31).

Die IR-Spektren der Produkte zeigen jedoch an, daß unter den Tetrahalogeniden noch kleine Anteile von Trihalogeniden $\text{HX}_3(\text{AlNBu}^{\text{t}})_4$ vorhanden sind, die durch Sublimation nicht abgetrennt werden können. Die Jodierung von $(\text{AlHNBu}^{\text{t}})_4$ bleibt bei Raumtemperatur etwa auf der Stufe $\text{H}_2\text{J}_2(\text{AlNBu}^{\text{t}})_4$ stehen (Versuch 32). Dabei wird das HgJ_2 nur zu $(\text{HgJ})_2$ reduziert:



Bei der Sublimation des Reaktionsprodukts reichern sich in der flüchtigsten Fraktion hydridreiche Produkte.

an, in der schwerflüchtigen die jodreichen. Immerhin gelang es zwei Fraktionen zu gewinnen, in denen $\text{H}_2\text{J}_2(\text{AlNBu}^t)_4$ bzw. $\text{HJ}_3(\text{AlNBu}^t)_4$ stark angereichert waren. Somit erfolgt in der Reihe $\text{HgCl}_2 \cong \text{HgBr}_2 > \text{HgJ}_2$ eine deutliche Abstufung der Reaktivität.

Da die Darstellung von $(\text{AlClNBu}^t)_4$ nach dem Verfahren (67) von der Ausbeute und der Reinheit des Produkts her wenig befriedigte, wurde versucht, diese Verbindung durch thermische Zersetzung von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ darzustellen (Versuch 30):



Diese Umsetzung führt bei 200°C in offenbar glatter Reaktion zum perchlorierten "AlN-Würfel". Die im Vergleich zur Zersetzung von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ erforderliche um 100°C höhere Reaktionstemperatur erklären wir durch den geringeren Hydridcharakter der AlH-Bindung in $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ (man beachte auch die erhöhten AlH-Schwingungsfrequenzen der partiell chlorierten Produkte).

Die "Würfelstruktur" der neuen Verbindungen geht aus ihren spektroskopischen Daten hervor. Die NMR-Daten sind in Tab. 12 unter Einschluß von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ zusammengestellt. Durch die Halogensubstitution verschiebt sich das ^{27}Al -NMR-Signal hochfeld in Übereinstimmung mit analogen Effekten in der Reihe der Amin-Alane und Aminoalane. $\delta^{14}\text{N}$ von $(\text{AlClNBu}^t)_4$ ist gegenüber dem Wert von $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$ (-299 ppm) zwar etwas zu

Tab. 12 NMR-Daten von t-Butylimino-halogenoalanen

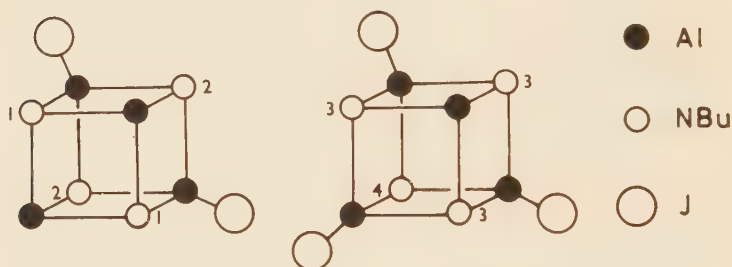
	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)
$(\text{AlHNBu}^t)_4$	122	1400	-293	1,32
$\text{HCl}_3(\text{AlNBu}^t)_4$				1,37 (3)
				1,47 (1)
$(\text{AlClNBu}^t)_4$	112,5	470	-294	1,43
$\text{HBr}_3(\text{AlNBu}^t)_4$				1,43 (3)
				1,54 (1)
$(\text{AlBrNBu}^t)_4$	115,1	71	- a)	1,51
$\text{H}_2\text{J}_2(\text{AlNBu}^t)_4$	104,7	29	- a)	1,41 (1)
				1,54 (1)
$\text{HJ}_3(\text{AlNBu}^t)_4$				1,49 (3)
				1,66 (1)

a) Löslichkeit zu gering

tieferem Feld verschoben, bleibt aber im Vergleich zum $(\text{AlHNBu}^t)_4$ konstant. Dies ist insofern bemerkenswert, als die Halogensubstitution durchaus auf die ^1H -NMR-Signale der Bu^t -Gruppen durchschlägt. Das wird besonders deutlich bei den partiell jodierten Verbindungen. Auf Grund der relativen Intensitäten können die Signale des $\text{HJ}_3(\text{AlNBu}^t)_4$ bei 1,49 und 1,66 ppm den Bu^t -Gruppen 3 u. 4 der Abb. 27, die des Dijodids bei 1,41 und 1,54 ppm den Bu^t -Gruppen 1 u. 2 zugeordnet werden. Wie ersichtlich, folgt das Ausmaß der Tieffeldverschiebung nicht der Elektro-negativität des Halogens. Somit gibt $\delta^1\text{H}$ auch nicht

eventuelle induktive Effekte wieder. Vielmehr kommt hier der mit steigender Polarisierbarkeit des Halogens zunehmende Anisotropieeffekt zum Tragen.

Abb. 27 Strukturen von $H_2J_2(AlNBu^t)_4$ und $HJ_3(AlNBu^t)_4$

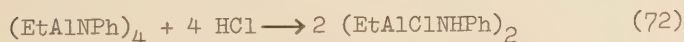
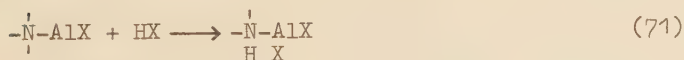
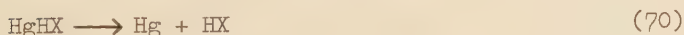


Wie schon beim $(AlHNBu^t)_4$ zu beobachten war, sind die Massenspektren der halogenierten t-Butyliminoalane relativ linienarm. Die weitaus größte Intensität besitzt $(M-15)^+$. Mit kleiner relativer Intensität erscheinen Signale von $[(AlClNBu^t)_2-Me]^+$ und $[(AlBrNBu^t)_2-Me]^+$, im Spektrum der Jodierungsprodukte die des $[(AlJNBu^t)_2-Me]^+$ und $[HJ(AlNBu^t)_2-Me]^+$. Es fehlen jedoch die metastabilen Peaks, die über die Entstehung dieser AlN-Vierringe informieren könnten.

i-Propylimino-chloroalan

Schon bei der Chlorierung von $(AlHNBu^t)_4$ mit $HgCl_2$ waren in der flüchtigeren Fraktion des Reaktionsprodukts in geringen Mengen NH-haltige Produkte ent-

standen, die sich im IR-Spektrum bemerkbar machten (Versuch 27). Auskunft über ihr Entstehen geben die Ergebnisse der Umsetzungen von $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$ mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) im Molverhältnis 1:3 (Versuch 35). Hierbei entstehen nämlich nicht die angestrebten perhalogenierten hexameren Iminoalane, sondern es fallen, wenn auch in bescheidenen Ausbeuten (10 bzw. 14 %), die Aminoalane $(\text{AlX}_2\text{NHP}^{\text{i}})_2$ an. Dieser veränderte Reaktionsablauf gestattet einen Einblick in den Mechanismus der Halogenierungen mit Quecksilberhalogeniden. Das Entstehen jener Aminoalane ist nämlich nur so zu erklären, daß sich im ersten Reaktionsschritt durch H/X-Austausch im Sinne von (69) ein HgHX bildet, welches sich nach (70) unter Bildung von Hg und HX zersetzt, wobei HX durch Addition den Abbau des AlN-Käfigs gemäß (71) bewirkt. Reaktionen vom Typ (71) wurden bereits von J. K. GILBERT und J. D. SMITH¹³⁴⁾ beobachtet, z. B. bei der Umsetzung von $(\text{EtAlNPh})_4$ mit HCl nach (72).



Offenbar ist beim $(\text{AlHNBu}^{\text{t}})_4$ die HX -Addition nach (71) weit weniger begünstigt, als beim $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$.

Die analytische Untersuchung des aus $[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{Cl}$ und LiAlH_4 dargestellten $(\text{AlHNPr}^i)_6$ ergab einen geringen Cl-Gehalt des Produkts ($< 1\%$), der aus der Reaktion des Iminoalans mit noch nicht umgesetztem Ammoniumchlorid stammen kann. Im Massenspektrum (siehe Versuch 34) waren alle Halogenierungsstufen $\text{H}_{6-n}\text{Cl}_n(\text{AlNPr}^i)_6$ ($n = 1$ bis 6) beobachtbar, alle Chlorierungsprodukte waren hexamer. Im Gegensatz dazu findet man bei dem nach (73) dargestellten i-Propylimino-chloroalan ausschließlich den Assoziationsgrad 4 (Versuch 36).



Auf Grund der Reaktionstemperatur von 240°C darf angenommen werden, daß das Tetramere die thermodynamisch stabilere Form dieses Iminoalans darstellt.

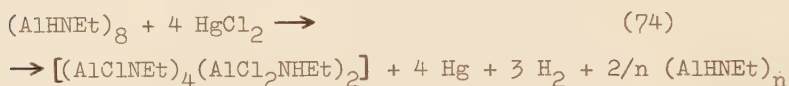
Umsetzungen von $(\text{AlHNET})_8$ mit HgCl_2

Den Strukturen von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ und $(\text{AlHNPr}^i)_6$ ist gemeinsam, daß alle AlH-Bindungen äquivalent sind. Während jedoch auch nach der Substitution eines einzigen Hydrid-H-Atoms im "Würfel" die weiteren AlH-Bindungen äquivalent bleiben, bewirkt eine Monosubstitution im Sechseckprisma des $(\text{AlHNPr}^i)_6$, daß die restlichen AlH-Gruppen in drei nicht äquivalente Sätze aufspalten. Damit sollte eine gewisse Regio-spezifität bei weiteren partiellen Substitutionen beobachtbar sein. Da die neben $(\text{AlCl}_2\text{NHPr}^i)_n$ entstehenden Produkte nicht charakterisiert werden konnten,

wurde dieser Aspekt experimentell nicht weiter verfolgt, zumal sich eine ähnliche Fragestellung bei der HgCl_2 -Chlorierung von $(\text{AlHNET})_8$ ergibt. Wie aus Abb. 19 (S. 67) zu ersehen ist, liegen in diesem Molekül zwei Sätze verschiedener AlH-Gruppen vor. Es war daher für eine partielle Chlorierung eine gewisse Selektivität dahingehend zu erwarten, daß der Angriff des HgCl_2 bevorzugt auf die stärker hydridischen H-Atome im "Gürtelbereich" des Moleküls erfolgen sollte.

Das Massenspektrum des Reaktionsprodukts aus der Umsetzung von $(\text{AlHNET})_8$ mit 2 HgCl_2 (Versuch 38) zeigt, daß alle Halogenierungsstufen $\text{H}_{8-n}\text{Cl}_n(\text{AlNET})_8$ ($n = 1$ bis 8) in der Reaktionsmischung als Oktamere vorhanden sind. Die gefundenen relativen Signalintensitäten entsprechen aber nicht den für eine statistische Verteilung der Halogene berechneten (siehe S. 200). Vielmehr sind Moleküle mit $n = 3$ und 4 bevorzugt entstanden. Im IR-Spektrum (siehe Abb. 43 auf S. 199) sind beide AlH-Valenzschwingungen von $(\text{AlHNET})_8$ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Intensität der längerwelligen Absorptionsbande hat im Vergleich zur anderen stark abgenommen. Daraus folgt, daß die Substitution zwar nicht streng selektiv, aber doch bevorzugt an der "Gürtelzone" des Moleküls stattgefunden hat, obwohl der Angriff dort zwar elektronisch begünstigt, aber sterisch stärker behindert ist. Die erwartete Regiospezifität wird also tatsächlich beobachtet.

Bei der Umsetzung von $(\text{AlHNet})_8$ mit 4 HgCl_2 wurde versucht, durch eine hohe Reaktionstemperatur (240°C) die Addition von möglicherweise analog zu (69) entstehendem HCl gegenüber der Substitution unter H_2 -Entwicklung in den Hintergrund treten zu lassen. Das Ergebnis des Versuchs 39 zeigt jedoch, daß dies nicht vollständig gelungen ist. Die Reaktion wird am besten durch die Gleichung (74) beschrieben:

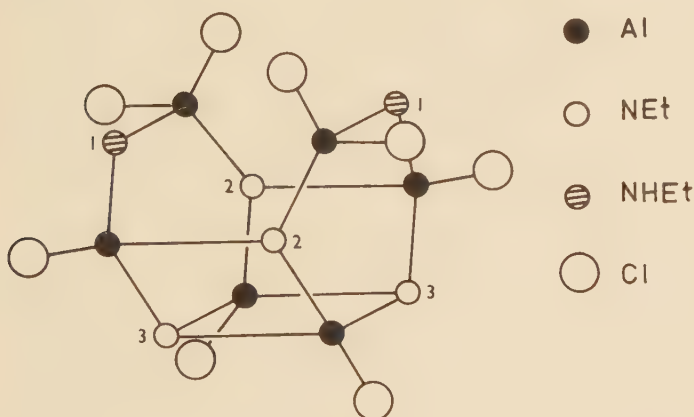


Über den Verbleib des mit $(\text{AlHNet})_n$ beschriebenen Produktanteils können keine Angaben gemacht werden. Möglicherweise fand bei der hohen Temperatur eine partielle Zersetzung statt, wobei das entstandene Al zusammen mit dem Hg -Niederschlag bei der Aufarbeitung entfernt wurde.

Der Strukturvorschlag (Abb. 28, S. 109) stützt sich vorallem auf das ^1H -NMR-Spektrum, da unter den drei möglichen Isomeren nur dieses drei Paare äquivalenter Äthylgruppen besitzt. Auf Grund der an den den übrigen Iminoalanen gewonnenen spektroskopischen Erfahrungen ordnen wir das Signal bei 1,24 ppm den Äthylgruppen in Position 1 zu, das Signal bei 1,38 ppm denen in Position 2 und das Signal bei 1,51 ppm denen in Position 3 zu. Das AlN -Gerüst der Verbindung kann als ein unvollendetes Hexameres betrachtet werden, da zweimalige HCl -Abspaltung zu diesem führen würde. Diese HCl -Abspaltung ist jedoch thermodynamisch

nicht begünstigt. Weiterhin kann das AlN-Gerüst der neuen Verbindung als Ausschnitt aus dem des $(\text{AlHNet})_8$ betrachtet werden. Die hohen Reaktionstemperaturen verbieten es jedoch, daraus Schlüsse auf den Entstehungsmechanismus zu ziehen.

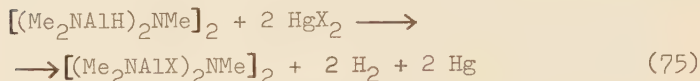
Abb. 28 Strukturmodell von $(\text{AlClNPr}^i)_4(\text{AlCl}_2\text{NHPr}^i)_2$



Bis(dimethylamino-halogenoalanyl)methylamine

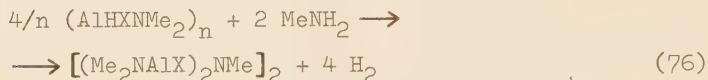
Die Stabilität des "Adamantansystems" $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$ hängt, wie gezeigt wurde, vorallem von der Natur von X ab. Die Einführung von X = Halogen als elektronenziehende Substituenten sollte eine Stabilisierung bewirken, die für X = Cl bereits bekannt ist ⁶⁾. Aus diesem Grunde wurden die Halogenierungen von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ mit HgX_2 (X = Cl, Br, J) untersucht.

Diese Umsetzungen führten in der Tat in guter Ausbeute (65-76 %) zu den Tetrahalogenoprodukten gemäß (75) .



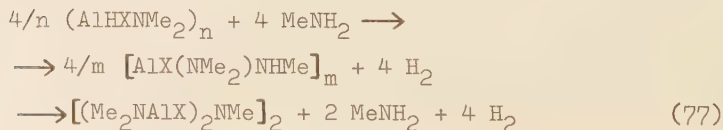
Im Fall von $\text{X} = \text{J}$ deuten die analytischen Daten auf eine nicht vollständige Reaktion hin.

Bessere Resultate, d. h. höhere Ausbeuten, sind zu erzielen, wenn man zuerst $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit HgX_2 zu $(\text{AlHXNMe}_2)_n$ halogeniert und anschließend mit MeNH_2 nach (76) umsetzt (Versuch 5, 8, 9) .



Obwohl die spektroskopischen Informationen (vgl. Kap. 2.2.3) darauf schließen lassen, daß $(\text{AlHXNMe}_2)_n$ in Lösung nicht einheitlich vorliegt, verhält es sich offenbar wie eine definierte Verbindung.

Wie aus Versuch 7 hervorgeht, wird $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ nicht durch MeNH_2 abgebaut. Bei der Umsetzung von $(\text{AlHXNMe}_2)_n$ mit MeNH_2 im Molverhältnis 1:1 nach (77) wurde nicht das Aminoalan $[\text{AlCl}(\text{NMe}_2)\text{NHMe}]_n$ erhalten, sondern es fiel hauptsächlich der "Adamantan-Käfig" an, der offenbar neben dem noch in Lösung vorhandenen MeNH_2 existieren konnte:



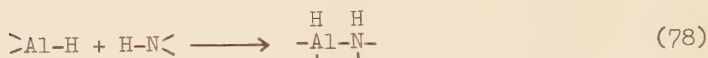
Die ^1H -NMR-Daten von $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$ (siehe Tab. 16) zeigen einen der Anisotropiewirkung der Halogene entsprechenden Gang. Zu den intensivsten Peaks im Massenspektrum zählen die durch Abspaltung von einer oder zwei Me_2N -Gruppen aus dem Molekül entstandenen Ionen.

Zusammenfassung

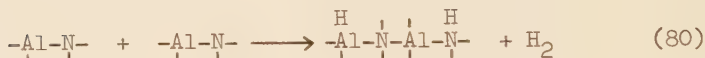
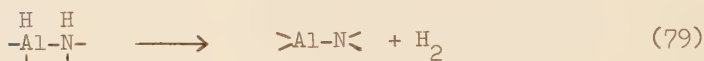
Die Halogenierung von $(\text{AlHNR})_n$ mit HgX_2 führt nur im Fall von $\text{R} = \text{Bu}^t$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ zu den perhalogenierten Verbindungen. Bei $\text{R} = \text{Pr}^i, \text{Et}$ erfolgt durch sekundär entstehendes HCl teilweiser oder vollständiger Abbau des ursprünglichen AlN -Gerüsts. Offenbar sind diese Käfige weniger beständig gegenüber der protonierenden Wirkung des HCl , als der würfelförmige. Der störende Einfluß von HX kann umgangen werden, wenn man bereits die Ausgangsverbindungen (Alan oder Aminoalan) halogeniert und dann erst das Iminoalan darstellt. Ebenso empfiehlt es sich bei der Darstellung der halogenierten "Adamantan-Käfige", erst das Ausgangsprodukt $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ zu halogenieren, da so bessere Ausbeuten und, vorallem bei $\text{X} = \text{J}$, reinere Produkte erhalten werden.

2.3.7 Untersuchungen zum Ligandenaustausch bei Amin-Alanen, Amino- und Iminoalanen

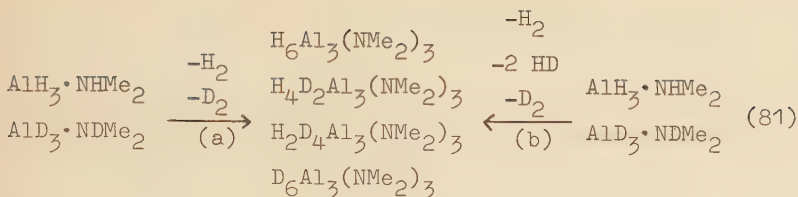
Der Aufbau von Verbindungen mit AlN-Skelett über die H₂-Eliminierung aus einem Alan und einem Amin ist bisher nur für den ersten Schritt gesichert, nämlich den Additionsschritt (78) (102) (117).



Experimentell ungesichert ist, ob die H₂-Abspaltung aus dem Addukt intra- oder intermolekular erfolgt, d. h. ob der weitere Reaktionsverlauf durch die Gleichungen (79) oder (80) besser beschrieben wird:

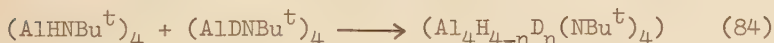
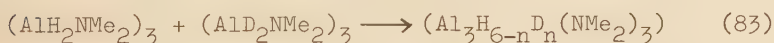


Eine Entscheidung hierüber wäre auf elegante Weise durch Kreuzungsexperimente von deuterierten und nicht-deuterierten Verbindungen zu fällen. Als Modellreaktionen bieten sich die Umsetzung von AlH₃ mit Me₂NH, oder auch die Pyrolyse von (AlH₂NHBU^t)₂ an. Voraussetzung für einen eindeutigen Nachweis des Reaktionsweges z. B. nach (81 a) bzw. (81 b) ist, daß vor dem endgültigen Trennen der AlH- und NH-Bindungen kein H/D-Austausch stattfindet.



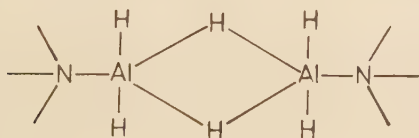
Die Befunde der Versuche 42 b, c und d (H/D-Austauschreaktionen mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ und $(\text{AlHNBu}^t)_4$) zeigen, daß diese Voraussetzung nicht erfüllt ist.

Das mit $\text{AlH}_3 \cdot \text{NHMe}_2$ nahe verwandte $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ tauscht, ebenso wie das Reaktionsprodukt $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$, in Benzollösung in 24 h bei Raumtemperatur praktisch vollständig aus:



Der H/D-Austausch kann beim $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ über Wasserstoffbrücken unter Erhöhung der KZ am Al auf 5 erfolgen (Abb. 29)

Abb. 29 Wasserstoffbrücken-Modell des $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$



Dieses Brückenmodell wurde schon von E. WIBERG ¹⁾ bzw. J. K. RUFF und M. F. HAWTHORNE ¹⁰²⁾ zur Erklärung dafür vorgeschlagen, daß $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in Benzol einen Assoziationsgrad >1 besitzt. Dies hielt aber neuerlichen Nachprüfungen nicht stand ¹³⁹⁾.

Das gezeigte Modell stellt somit nur einen kurzlebigen Übergangszustand dar, der aber dem H/D-Austausch gerecht wird. $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ kann ebenfalls über analoge Wasserstoffbrücken austauschen, jedoch können hier zusätzlich andere Mechanismen z. B.

dissoziativer Art in Betracht gezogen werden.

Ob beim $(\text{AlHNBu}^t)_4/(\text{AlDNBu}^t)_4$ -System ein Brückenwasserstoffaustausch vorliegt, oder ob dem Austausch eine Ringöffnung vorausgeht, konnte nicht geklärt werden. Stereochemische Betrachtungen (starke Abschirmung der Al-Atome durch die Bu^t -Gruppen, ungünstige Aufweitung der Bindungswinkel, selbst bei tetragonal-pyramidalem Übergangszustand) lassen ersteres unwahrscheinlich erscheinen. Aus dem Ausbleiben eines N-Alkyl-Gruppenaustauschs zwischen $(\text{AlHNBu}^t)_4$ und $(\text{AlHNPr}^i)_6$ (Versuch 42 f) kann lediglich gefolgert werden, daß entweder die gewählte Temperatur (140°C) für einen derartigen Austausch

noch nicht ausreicht, oder daß die hochsymmetrischen Reinverbindungen gegenüber den Austauschprodukten sehr begünstigt sind. Damit gibt dieses Experiment, das bei positivem Ausgang Hinweise auf einen dissoziativen Mechanismus gegeben hätte, keine weiteren Anhaltspunkte. Es macht vielmehr wahrscheinlich, daß auch bei $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ und $(\text{AlHNBu}^t)_4$ der Hydridbrückenaustausch vorherrscht, der wegen der im Vergleich zum Basenangriff auf die Al-Atome z. B. des "AlN-Würfels" geringeren Ladungsänderung am Al-Atom nicht zur Öffnung des Polyeders führen kann.

Im Gegensatz zu diesen relativ schnellen H/D-Austauschvorgängen steht der Cl/Br-Austausch im System $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2 / [(\text{Me}_2\text{NAlBr})_2\text{NMe}]_2$, der offenbar selbst bei erhöhten Temperaturen (110°C) ziemlich langsam abläuft. Von den zahlreichen vorstellbaren Mechanismen kann in diesem Fall der einer Dissoziation des "Dimeren" in seine monomeren Bausteine mit anschließender Rekombination ausgeschlossen werden, da dann nur Cl_4 -, Cl_2Br_2 - und Br_4 -Verbindungen auftreten dürften.

Eine weitere Möglichkeit, eine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Mechanismus der H_2 -Abspaltung zu fällen, besteht in der kinetischen Untersuchung der Reaktion von AlH_3 mit Me_2NH . Verläuft die H_2 -Abspaltung intramolekular, so muß die Geschwindigkeit der H_2 -Entwicklung dem Gesetz einer Reaktion erster Ordnung folgen; bei einem intermolekularen Prozeß

sollte man eine höhere Reaktionsordnung erwarten. Da die H_2 -Entwicklung irreversibel ist, wurden die Messungen bei konstantem Volumen durchgeführt. Aufgetragen wurde der Druck P gegen die Zeit τ . Die Ergebnisse sind in den Diagrammen S. 117 bis 125 zusammengefaßt. Daraus geht hervor, daß die Reaktion von AlH_3 mit Me_2NH bis zu ca. 95 % Umsatz sehr gut dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgt. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k ist aber abhängig von der Konzentration der Reaktionslösung, denn mit steigender Konzentration nimmt auch der absolute Wert von k zu.

Tab. 13 Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k

Versuch	Konzentration c (mMol/ml)	k (min^{-1})
42 b	0,136	-3,01
42 c	0,079	-1,95
42 d	0,074	-1,64

Dieses Verhalten ist charakteristisch für durch katalytische Prozesse beeinflusste Reaktionen und findet für den untersuchten Fall eine Parallele in der nach K. GOSLING und R.E. BOWEN ¹⁴⁰⁾ unter Äthanabspaltung ablaufenden und kinetisch untersuchten Thermolyse von $Et_2XAl \cdot NHMe_2$ und $Et_2XAl \cdot NH_2Bu^t$ ($X = Et, Cl, Br, J$). Diese wird durch Oberflächenkatalyse der Reaktorwand gesteuert.

Abb. 30 Diagramm P gegen τ (Versuch 42 a)

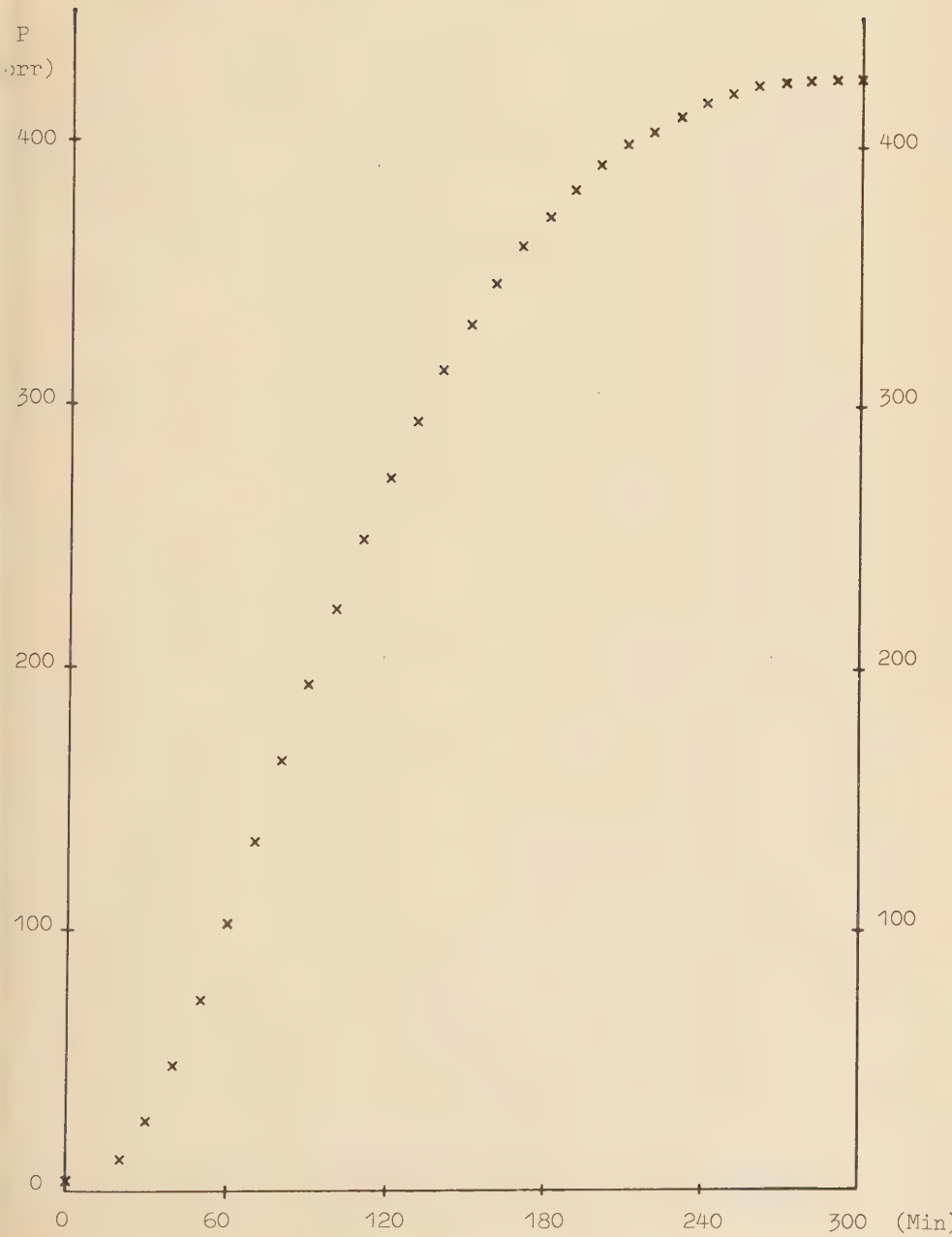


Abb. 31 Diagramm P gegen τ (Versuch 42 b)

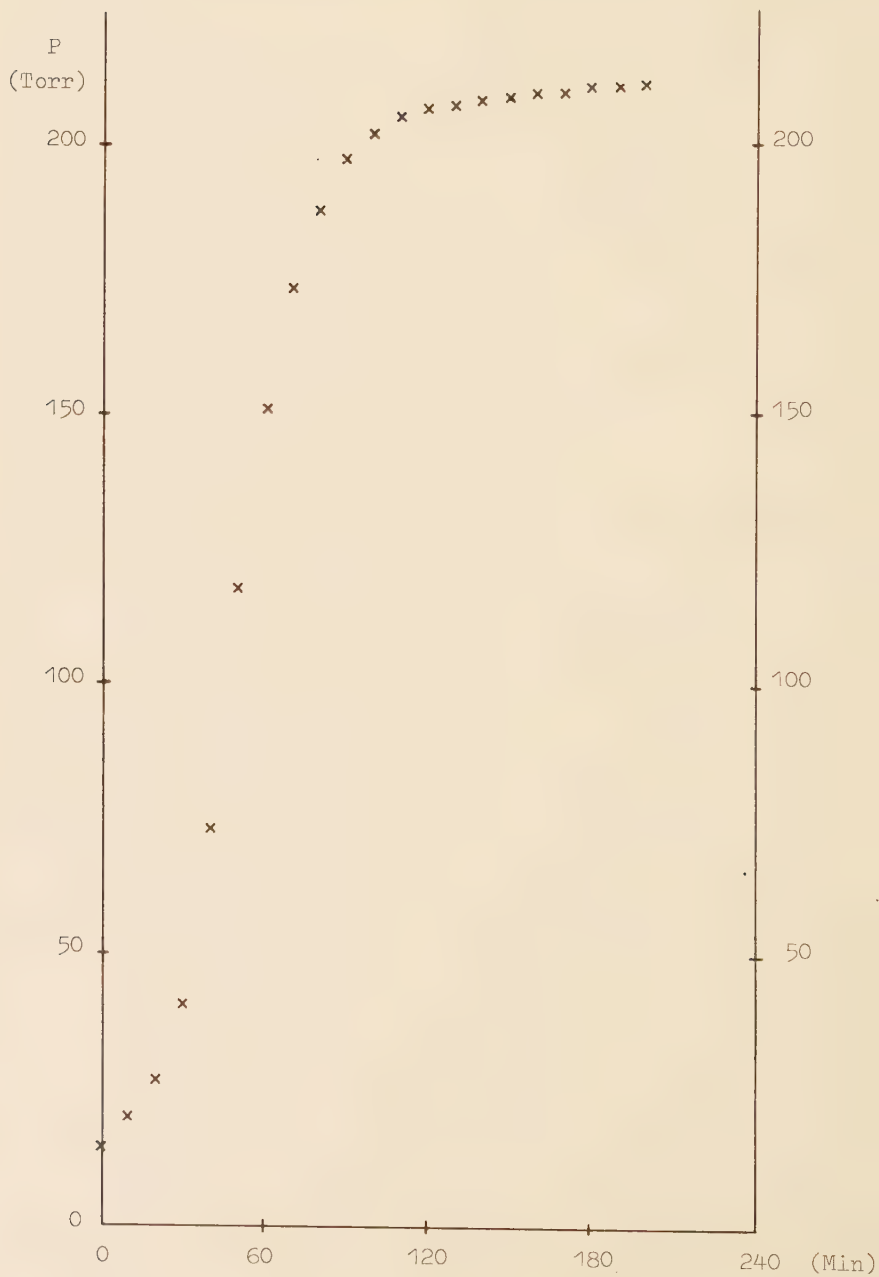


Abb. 32 Diagramm P gegen τ (Versuch 42 c)

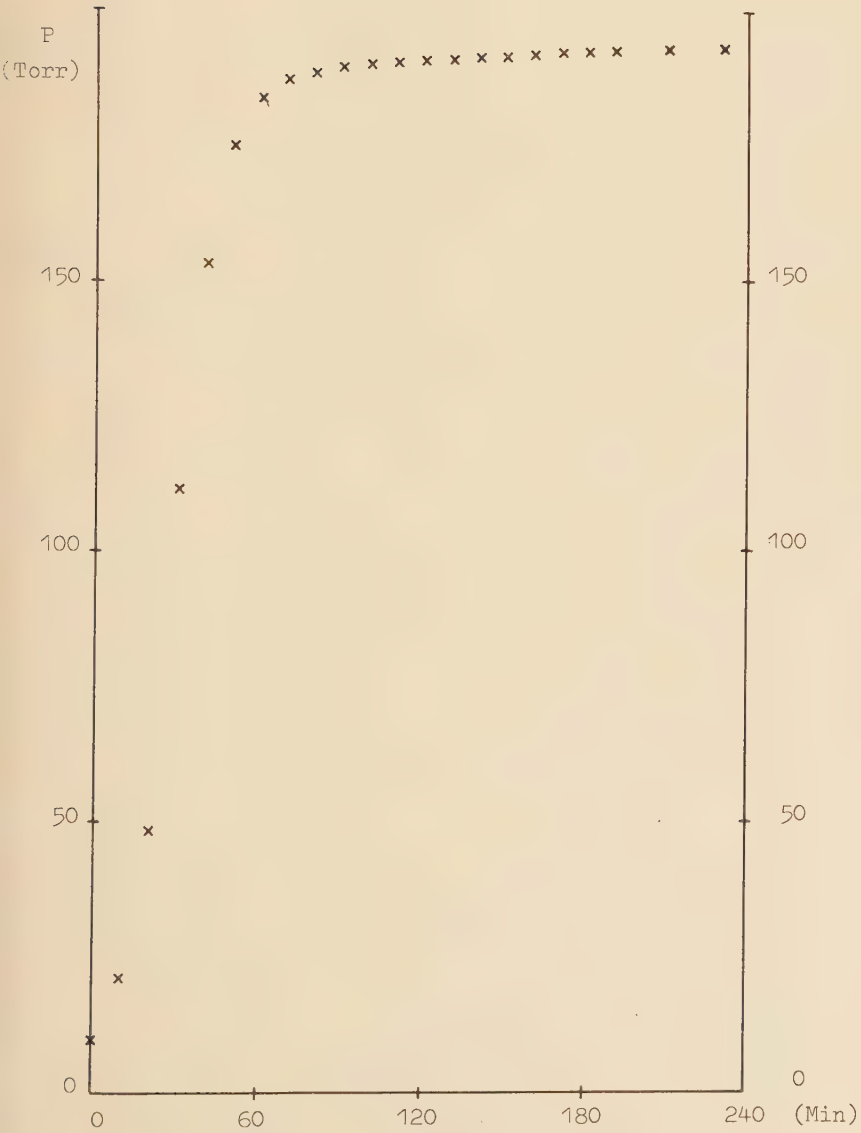


Abb. 33 Diagramm P gegen τ (Versuch 42 d)

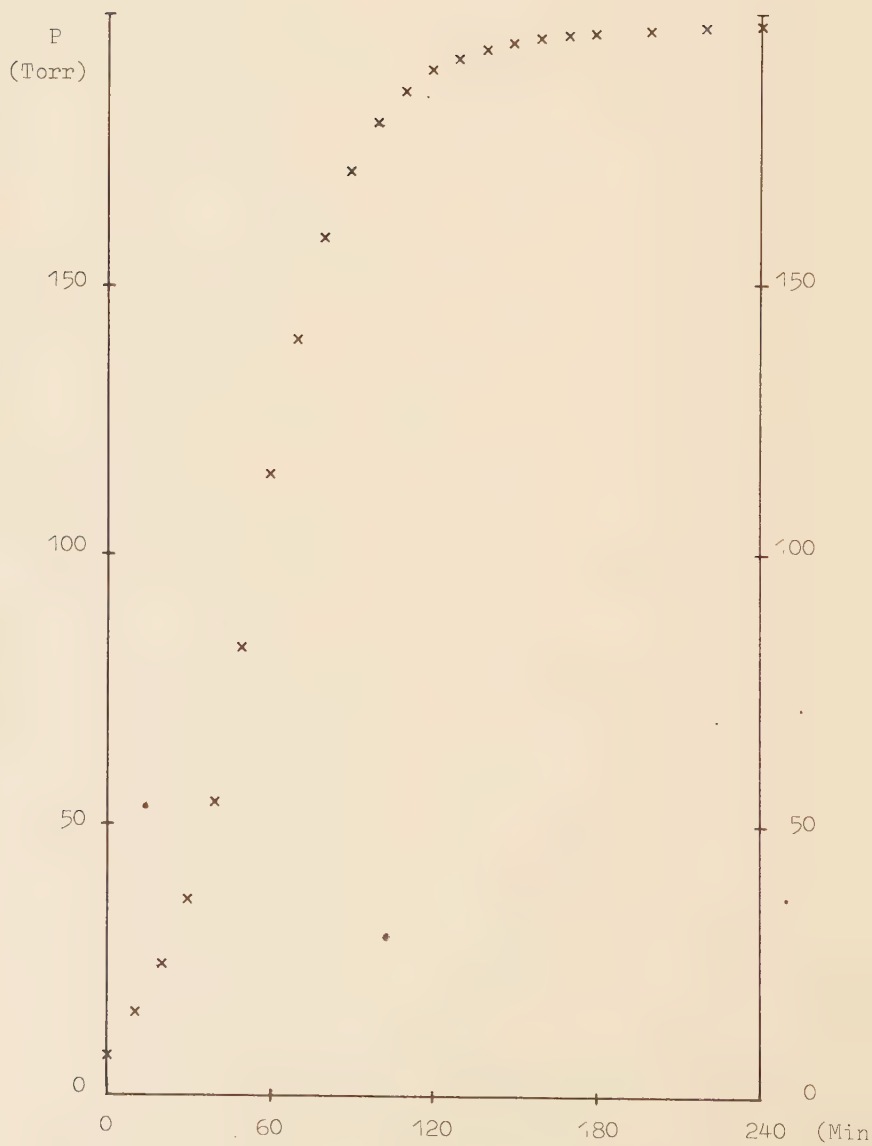


Abb. 34 Diagramm $\log(n-n_r)$ gegen τ (Versuch 42 a)

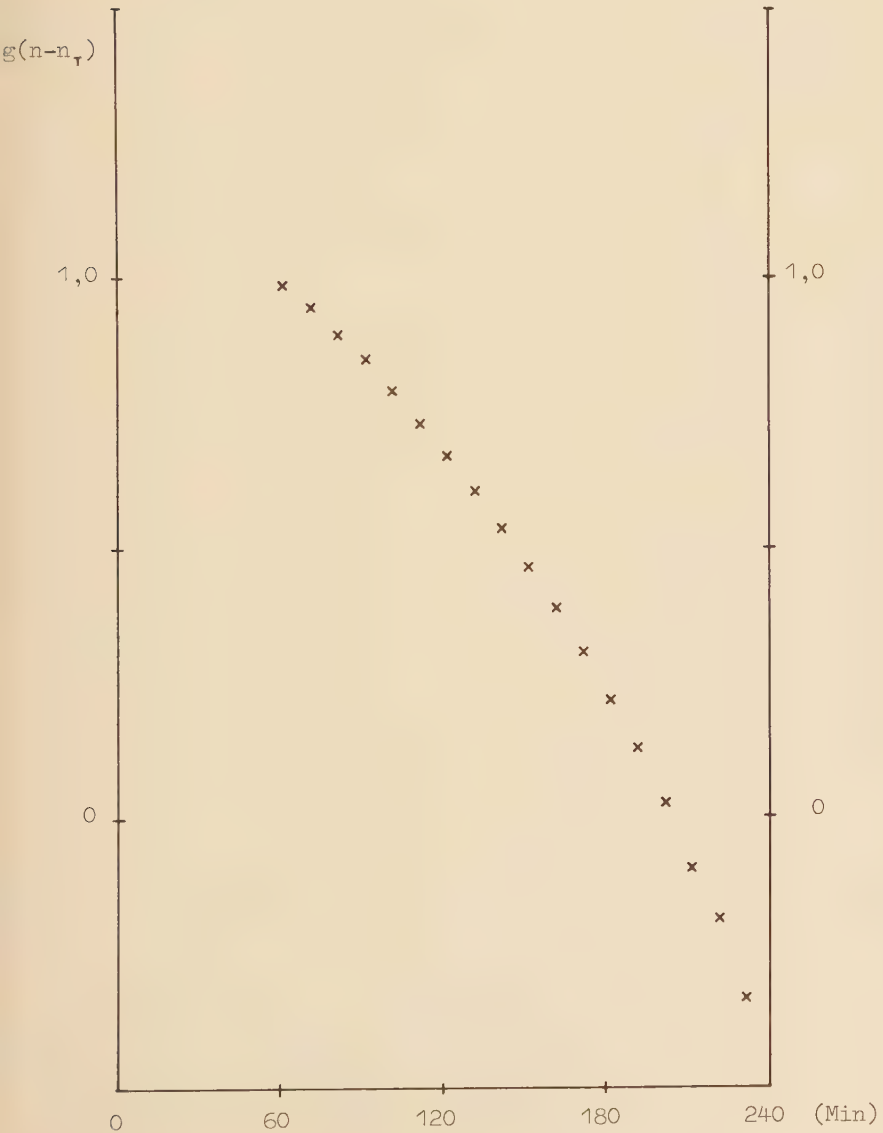


Abb. 35 Diagramm $\log(n-n_r)$ gegen τ (Versuch 42 b)

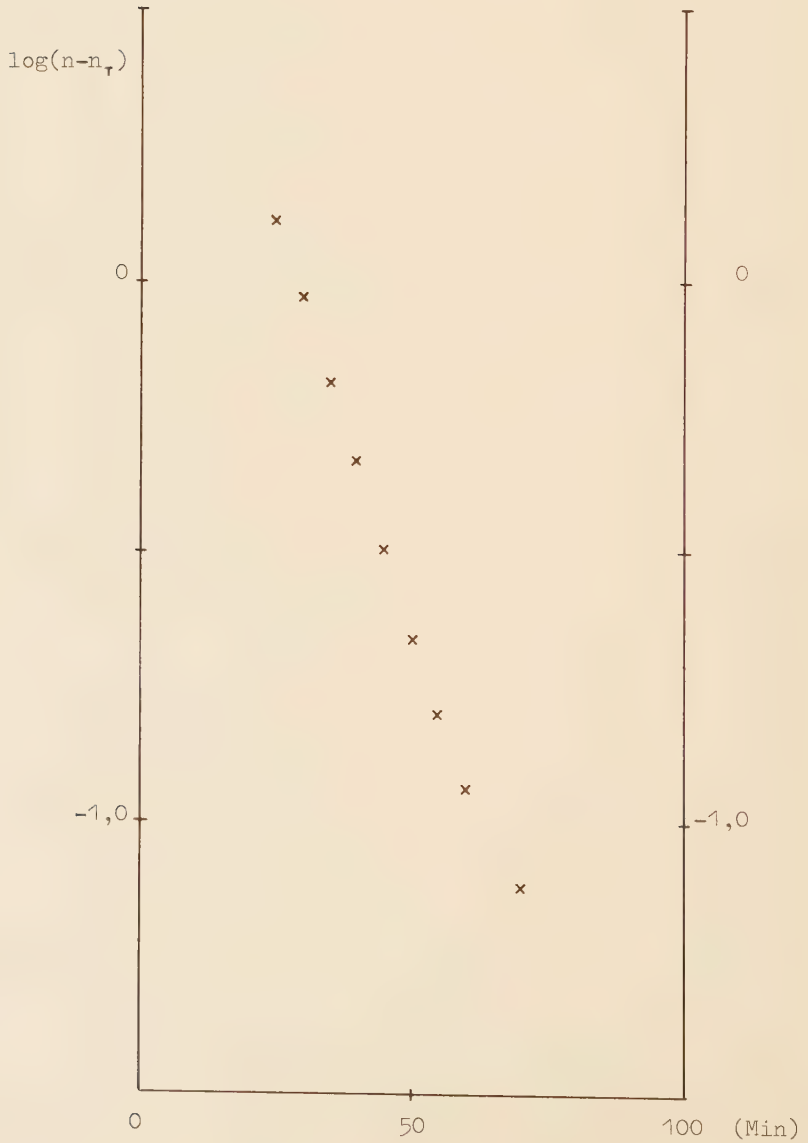
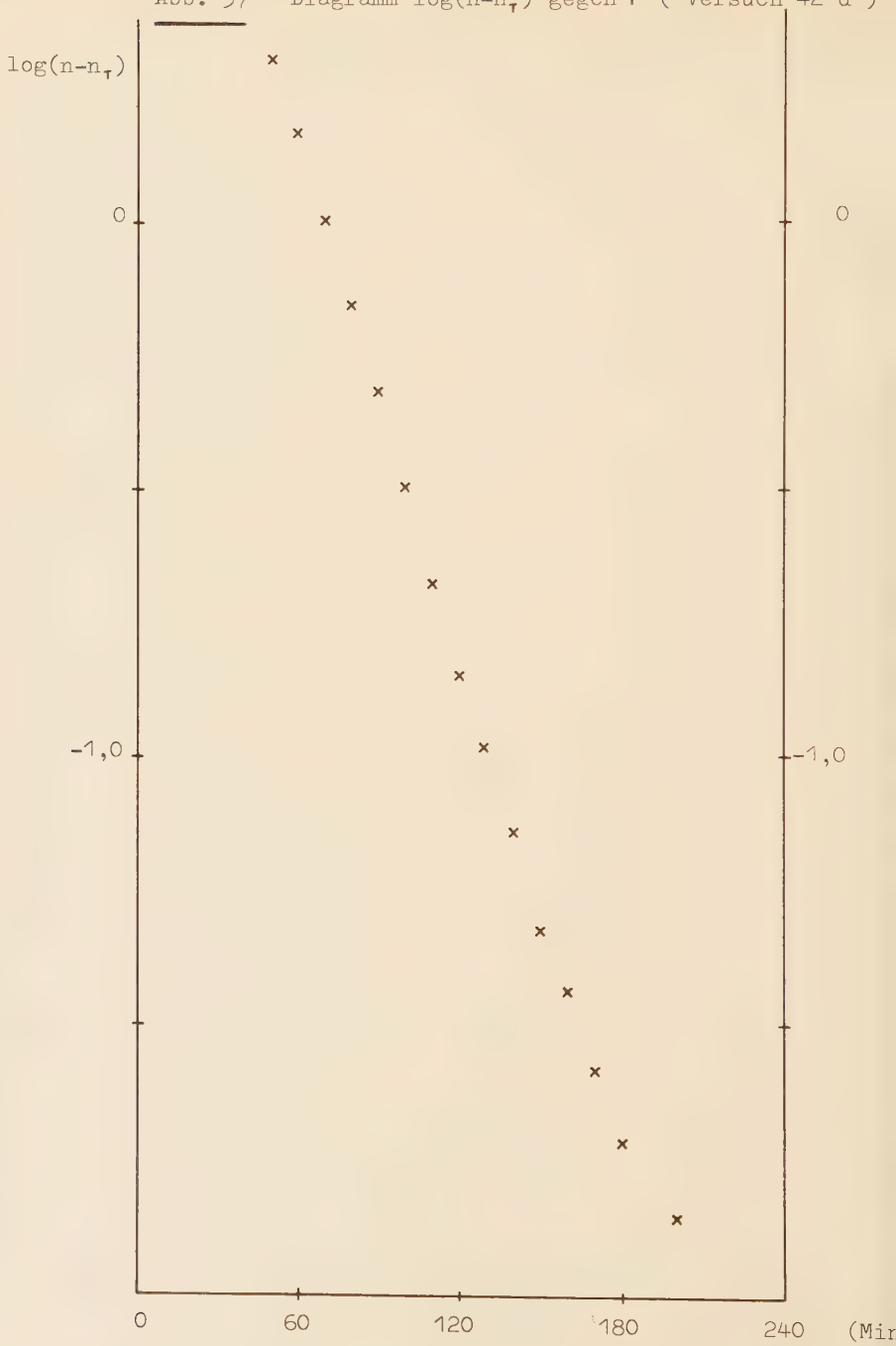


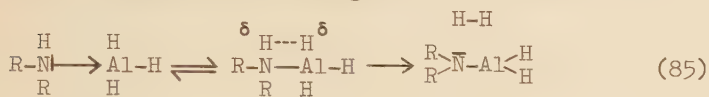
Abb. 36 Diagramm $\log(n-n_\tau)$ gegen τ (Versuch 42 c)



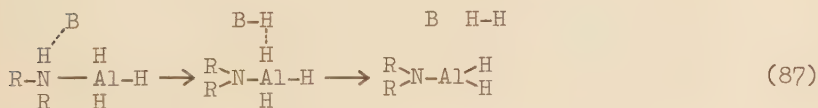
Abb. 37 Diagramm $\log(n-n_\tau)$ gegen τ (Versuch 42 d)



Das simple Modell von F. G. A. STONE¹⁴¹⁾ der H₂-Eliminierung durch einen intramolekularen Prozeß nach folgender Darstellung:



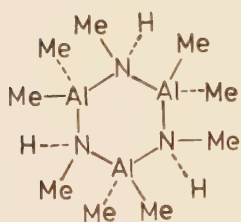
ist also verbesserungsbedürftig. Bei der Reaktion von AlH₃·NEt₃ mit Me₂NH in Toluol (Versuch 42 a) beobachtet man ein allmähliches Anwachsen von log(n-n_r) mit τ. Man kann annehmen, daß sich, analog zum NET₃·AlH₃·NMe₂¹¹⁸⁾ zunächst ein NET₃·AlH₃·NHMe₂ bildet, welches nach dem Abdissoziieren des NET₃ zum AlH₂NMe₂ reagieren kann. Mit fortschreitendem Umsatz wird immer mehr NET₃ freigesetzt, welches einerseits das Gleichgewicht K₂ nach links verschiebt, andererseits als basischer Katalysator die Reaktion über eine Deprotonierung von AlH₃·NHMe₂ (Bildung der konjugierten Base) beschleunigen kann (Autokatalyse):



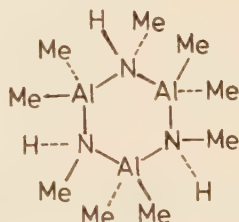
Offenbar überwiegt aber die katalytische Wirkung, sodaß letzten Endes eine relative Beschleunigung der Reaktion resultiert.

Protonenübertragung durch Basenkatalyse kann auch durch Oxid-Funktionen an der Glasoberfläche erfolgen. Für beide katalytischen Prozesse ist die Acidität des NH-Protons und seine Abschirmung durch Alkylgruppen von Bedeutung. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen der Reaktivität von primären Aminen gegenüber AlH_3 (Versuche 20, 34, 37). Ein sterisch anspruchsvoller Alkylrest am Stickstoff erniedrigt die Acidität des Protons durch den +I-Effekt und schirmt es gleichzeitig gegen basische Angriffe ab.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Isomerisierung von "trans"- zu "cis"-(Me_2AlNHMe)₃ hingewiesen ¹³⁸⁾, die durch Verunreinigungen der Inertgas-Atmosphäre stark beschleunigt wird.



cis-



trans-

2.3.8 Strukturen und Bindungsverhältnisse bei Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

Die Aminoalane, Iminoalane und ihre "Übergangsformen" können nach mehreren Gesichtspunkten eingeteilt werden. Aus der absoluten Zahl der Al- und N-Atome ergibt sich entweder ein N:Al-Verhältnis größer 1, gleich 1 oder kleiner 1. Bei ganzzahligen Verhältnissen läßt sich ein Assoziationsgrad n festlegen, der z. B. bei den Iminoalanen mit der Zahl der Vier- und Sechsringe im Molekül in Zusammenhang steht (siehe S. 69). Bestimmend für die Struktur der Amino-iminoalane ist das Verhältnis von primären und sekundären Aminen, sowie die Größe ihrer Alkylreste. Die primären Amine können sowohl als Amido- wie auch als Iminogruppen gebunden sein (z. B. im $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBU}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$). Imino-Stickstoffe können die Koordinationszahl 3 oder 4 besitzen (vergleiche $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$ und $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$). Wenn auch nicht alle Kombinationen dieser Strukturbausteine stabile Verbindungen ergeben können, so wird doch klar, daß die bisher verwirklichten AlN-Gerüste erst einen Ausschnitt aus einer großen Zahl darstellen. Es ist zu erwarten, daß vor allem bei den Verbindungen mit gebrochenem N:Al-Verhältnis, sowie Amino-iminoalanen primärer Amine eine Reihe von neuen Strukturen der Entdeckung harren.

Um zu veranschaulichen, mit welchen AlN-Bindungs-

längen bei den neuen Verbindungen zu rechnen ist, sind im folgenden einige Literaturdaten aus Kristallstrukturanalysen angeführt.

Tab. 14 Literaturdaten von AlN-Bindungslängen

Verbindungen	Lit.	$d_{\text{AlN}} \overset{\text{O}}{\text{(\AA)}}$
Aminoalane:		
$(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$	142	$1,958 \pm 0,005$
$(\text{AlMe}_2\text{NHMe})_3$	138	$1,953 \pm 0,005$
$(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$	110	$1,93 \pm 0,03$
$[\text{AlMe}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2]_3$	143	1,91
Iminoalane:		
$(\text{AlMeNMe})_7$	132	18 x 1,90 3 x 1,96
$(\text{AlHNPr}^i)_6$	126	12 x 1,892 6 x 1,956
$(\text{AlPhNPh})_4$	5	1,914
Bindungen mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff:		
$[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$	7	1,79
$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$	97	1,78
$\text{LiAl}(\text{N}=\text{CBu}^t_2)_4$	144	1,78

Die kürzesten AlN-Abstände werden beobachtet, wenn der Stickstoff sp^2 -hybridisiert ist, aber nur dann, wenn keine Donor-Akzeptor-Bindungen mitbeteiligt sind

(vgl. $(\text{Ph}_2\text{AlN}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_2$ ¹⁴⁵⁾ : $1,917 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$;

$\text{K}[\text{N}_3(\text{AlMe}_3)_2]$ ¹⁴⁶⁾ : $2,02 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$).

Die AlN-Sechsringe der Aminoalane nehmen im Festkörper die günstigere Sessel-Konformation ein. Bei den Iminoalanen sind Sechsringe mit Boot-Konformation bevorzugt, wenn es die Molekülgeometrie erfordert. Verdrillte Sechsringe findet man bei Amino-iminoalanen mit NHR-Gruppen, z. B. beim $[(AlHNPri)_2(AlH_2NHPri)_3]^{129)}$.

Die AlNAL-Winkel von cyclischen Aminoalanen umspannen Werte von 92° bis 120° ¹⁴²⁾ ¹⁴³⁾. Im allgemeinen sind sie größer als die zugehörigen NAlN-Winkel.

Aus der Existenz von Dimer-Trimer-Gleichgewichten (z. B. $AlH_2NPr^i_2$: $n = 2,16$ (in Benzol) ²⁾) wird deutlich, wie leicht die Winkel verändert werden können. Diese Flexibilität der Bindungswinkel dürfte wohl der Grund dafür sein, daß die Stereochemie der Amino- und Iminoalane sich von derjenigen der isoelektronischen SiC-Verbindungen weitgehend unterscheidet. Während in der AlN-Chemie Vierringe und Sechsringe etwa gleich häufig vertreten sind, bilden SiC-Vierringe die Ausnahme ¹⁴⁷⁾.

Die Annahme von (p,d) π -Bindungsanteilen bei der Bindung des Stickstoffs mit den Elementen der 3. Periode Al, Si und P stützt sich hauptsächlich auf die Ergebnisse der Röntgenstruktur- und Elektronenbeugungsdaten. So leiteten J. L. ATWOOD und G. D. STUCKY ¹⁴³⁾ aus der für Aminoalane kurzen AlN-Bindungslänge von $1,91 \text{ \AA}$ in $[AlMe_2N(CH_2)_2]_3$ einen "gewissen π -Bindungsgrad" ab. Die mit $1,79 \text{ \AA}$ sehr

kurze Bindung zwischen den Imino-Stickstoffen und Al-Atomen im $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ wurde im gleichen Sinn interpretiert ⁷⁾. Dagegen errechneten U. WANNAGAT e.a. ¹⁴⁸⁾ für die 1,78 Å lange AlN-Bindung im $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ durch Normalkoordinatenanalyse eine Kraftkonstante von 2,09 mDyn/Å. Dies entspricht einer AlN-Einfachbindung ¹⁴⁹⁾. Die Autoren fügen aber hinzu, daß dieser Wert durch die starken Kopplungseinflüsse unsicher sei. O. GROPEN und A. HAALAND ¹⁵⁰⁾ stellten bei CNDO/2-Berechnungen an $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (X = Me, H, Cl) fest, daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten AlN-Gleichgewichtsabständen besser wird, wenn d-Bahnfunktionen in die Rechnung mit einbezogen werden. Für die Verbindung $(\text{AlMe}_3 \cdot \text{NPh}_2\text{AlMe}_2)$ errechneten V.R. MAGNUSON und G.D. STUCKY ¹⁵¹⁾ nach dem EHT-Verfahren eine schwache Al-Al-Wechselwirkung. Auf derartige Wechselwirkungen wurde schon aus den kurzen AlAl-Abständen beim $(\text{AlMe}_3)_2$ geschlossen ¹⁰⁵⁾. Für $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ beträgt nach J.F. LABARRE ¹⁵²⁾ der Anteil, den eine AlAl-Bindung über d-Orbitale zur Gesamtbindungsenergie beiträgt, sogar ca. 50 %. Derartige "sekundäre Bindungseffekte" sollten einen noch größeren Einfluß auf die Stabilität der Iminoalane haben, da hier die innermolekularen AlAl-Abstände noch kürzer sind (vgl. Tab. 14). Möglicherweise lassen sich die im Vergleich zu den Aminoalanen verkürzten AlN-Bindungsabstände, sowie die hohe thermische Stabilität der Verbindungen dadurch erklären.

PE-spektroskopische Untersuchungen, die in Angriff genommen werden, und MO-Rechnungen an den hier beschriebenen neuen Verbindungssystemen sollen mit helfen, die Bindungsverhältnisse in den AlN-Verbindungen auf eine bessere experimentelle und theoretische Basis zu stellen.

3. Beschreibung der Versuche

3.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Analysen

Die C,H,N-Werte wurden durch mikroanalytische Elementaranalyse bestimmt. Bedingt durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen wurden häufig zu niedrige C,H,N-Werte gefunden. In einigen Fällen wurde daher zur Kontrolle auch die Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL angewendet. Unrichtige H:C:N-Molverhältnisse sind durch unvollständige Verbrennung zu erklären.

Aluminium wurde komplexometrisch gegen Xylenolorange bestimmt ¹⁵³⁾.

Der Gehalt an Cl^- , Br^- und J^- wurde potentiometrisch mit einem HILLERKUS-Titrigraphen (Typ SBR 2c) ermittelt, der Hydridwasserstoff und aktives Methyl wurden durch Hydrolyse und anschließendes Sammeln des entstandenen Wasserstoffs bzw. Methans in einem geeichten Gefäß mittels einer TOEPLER-Pumpe.

Spektren

^1H -NMR-Spektren

Die Protonen-Kernresonanzspektren wurden mit einem VARIAN-A-60-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Als Lösungsmittel und zugleich interner Standard diente in allen Fällen Benzol. Obwohl diese Lösungsmittel relativ starke Solvensverschiebungen bewirkt, wurde es bevorzugt verwendet, da es inert gegenüber

den zu messenden Verbindungen ist, gute Lösungseigenschaften zeigt und im Erwartungsbereich der Al-N-Verbindungen keine Signale aufweist. Die Werte der chemischen Verschiebungen wurden auf der Basis

$$\delta^1\text{H}_{(\text{Benzol})} = 7,16 \text{ ppm (gegen TMS)}$$

umgerechnet.

^{14}N -NMR-Spektren

Zur Messung der ^{14}N -NMR-Spektren stand ein VARIAN-HA-100-Kernresonanzspektrometer zur Verfügung. Der Außendurchmesser der Meßröhrchen betrug 8 mm. Der Resonanzfrequenz von 7,22 MHz entspricht eine Magnetfeldstärke von 23490 GAUSS. Als externer Standard wurde eine gesättigte wäßrige Lösung von NaNO_3 verwendet. Die chemische Verschiebung wurde durch die Seitenbandtechnik bestimmt. Der Abstand des Haupt- zum Seitenband beträgt 2016 Hz, entsprechend 279,2 ppm. Verschiebungen zu höherem Feld werden, wie in der ^1H - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie, durch negatives Vorzeichen gekennzeichnet, Tieffeld-Verschiebungen mit positivem Vorzeichen. Alle Spektren wurden mehrmals aufgenommen. Angegeben sind in dieser Arbeit nur Mittelwerte. Die Signale sind durchwegs breit und meist wenig intensiv. Der Fehler in der Angabe von $\delta^{14}\text{N}$ wird daher zu ± 5 ppm geschätzt.

^{27}Al -NMR-Spektren

Die ^{27}Al -NMR-Messungen wurden mit demselben Gerät und

Probenkopf durchgeführt, wie die ^{14}N -NMR-Messungen. Bei 7,22 MHz beträgt die Stärke des statischen Magnetfelds 6490 GAUSS. Als externer Standard wurde eine gesättigte Lösung von AlCl_3 in H_2O ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) verwendet. Auch hier wurde die Resonanzlage durch mehrfache Aufnahme der Spektren gesichert. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Halbwertsbreiten der Signale bis zu 300 Hz ± 1 ppm, darüber ± 3 ppm. Der Fehler der Halbwertsbreiten wird zu ± 5 % des angegebenen Betrages geschätzt.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-IR-Spektrometer 324 aufgenommen. Die Substanzen wurden in Nujol suspendiert oder kapillar zwischen NaCl- oder CsJ-Platten verteilt.

Massenspektren

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem VARIAN CH-7 Massenspektrometer vorgenommen.

Leitfähigkeitsmessungen

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Wechselstromgerät der Firma WTW/Weilheim eingesetzt. Die Zelle war mit Pt-Elektroden ausgerüstet (Widerstandskapazität $1,0 \text{ cm}^{-1}$). Die Messungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Die Temperatur der Zelle wurde mit einem thermostatisierten Wasserbad konstant gehalten. Die Ergebnisse der Leit-

fähigkeitsmessungen werden nur graphisch wiedergegeben.

Schutzgase

Die Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und getrocknetem Stickstoff vorgenommen. Bei extrem empfindlichen Verbindungen und beim Einsatz von Lithiumorganylen wurde auch gereinigtes und getrocknetes Argon verwendet.

Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Verfahren getrocknet: ätherische Lösungsmittel (Diäthyläther, THF, Mono-, Di- und Triglyme) mit Na vorgetrocknet, mit LiAlH_4 absolutiert; Benzol und Toluol über K, Pentan über Na durch Rückflußkochen getrocknet.

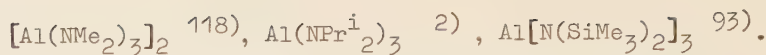
Ausgangsverbindungen und Literaturpräparate

Zur Verfügung standen:

LiAlH_4 , LiAlD_4 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlMe_3 , AlEt_3 , Bu^nLi /
Hexan, Bu^tLi /Pentan, Me_3SiCl , HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$),
Amine und Ammoniumsalze, Alkohole und Mercaptane,
 D_2O , D_2SO_4 .

Nach Literaturvorschrift wurden dargestellt:

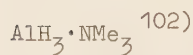
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ ¹⁵⁴), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ¹⁵⁴), Me_3SiNHR ($\text{R} = \text{Me},$
 $\text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) ¹⁵⁵), HgMe_2 ¹⁵⁶), LiAlMe_4 ¹⁵⁷),
 $\text{AlMe}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ¹⁰), $(\text{AlMe}_2\text{NMe}_2)_2$ ¹⁰), AlBu_3^t ¹⁵⁸),



Die Umsetzungen von Aluminiumhydriden mit protonen-aktiven Substanzen oder Hg-Halogeniden verlaufen bei Raumtemperatur im allgemeinen rasch und quantitativ. Die folgende allgemeine Vorschrift führte zu einer ausreichenden Mäßigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den einzelnen Versuchen wird daher die Durchführung der Reaktion nur in verkürzter Form beschrieben.

Die Hydridverbindung wurde in 0,5 - 1-molarer Lösung vorgelegt und auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs gekühlt. Hierzu wurde im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis der zweite Reaktant kondensiert, pipettiert oder geschüttet. Danach wurde das Kältebad entfernt, und die Mischung durfte sich allmählich auf Raumtemperatur erwärmen. Beim Schmelzen wurde die Magnetrührung in Gang gesetzt. Ein in Bereitschaft gehaltenes Bad mit flüssigem Stickstoff diente dazu, die Reaktion bei zu heftiger H_2 -Entwicklung abzubrem-
sen.

Bei folgenden Präparaten wurde die in der Literatur angegebene Darstellungsvorschrift abgewandelt oder vereinfacht:

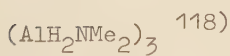


a) Eine Lösung von 20,3 g LiAlH_4 (535 mmol) in 1 l

Diäthyläther wurde auf die Temperatur des flüssi-

gen Stickstoffs gekühlt und mit 48,6 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ (508 mMol) versetzt. Die Mischung ließ man unter Rühren allmählich auf Raumtemperatur erwärmen. Mit dem Schmelzen der Ätherlösung setzte H_2 -Entwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im HV auf 40-50°C erwärmt. Im Verlauf von 4 h sublimierten 29,4 g $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (65 %).

- b) Eine Lösung von 19,4 g LiAlH_4 in 1 l Äther (511 mMol) wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und mit 44,0 g $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ (460 mMol) versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand der Sublimation unterworfen, wie unter a) beschrieben. Ausbeute nach 6 h: 25,0 g $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ (61 %).



10,0 g LiAlH_4 (262 mMol) wurden in 250 ml Äther gelöst. Die Lösung wurde eingefroren und mit 17,4 g $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (213 mMol) versetzt. Die Mischung durfte sich allmählich erwärmen und reagierte unter Rühren mit mäßiger Geschwindigkeit ab. Nach beendeter Gasentwicklung wurde das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rückstand sublimierte bei einer Badtemperatur von 50°C im HV im Verlauf von 16 h $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$, das in 200 ml Toluol gelöst wurde. Die so dargestellte Lösung enthielt 0,807 mMol/ml AlH_2NMe_2 (75 % Ausbeute).

$\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (X = Cl, Br, J) ¹⁰³⁾

20,0 ml einer 1,139 m Lösung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in Toluol (22,78 mmol) wurden eingefroren und mit 9,274 g HgCl_2 (12,312 g HgBr_2 ; 15,522 g HgJ_2 (jeweils 34,16 mmol)) vereinigt. Beim Schmelzen der Mischung setzte Gasentwicklung ein, die nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur beendet war. Nach Absetzen des Hg lagen klare, farblose Lösungen vor. Diese wurden abpipettiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand der Sublimation unterworfen.

	Subl.-Temp. (10^{-3} Torr) (°C)	Ausbeute (g) (%)	Analysen	
			Al gef. (ber.)	Halogen gef. (ber.)
$\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (192,45)	80	3,70 85	13,86 (14,02)	55,03 (55,26)
$\text{AlBr}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (325,82)	90	6,00 81	8,04 (8,28)	73,11 (73,58)
$\text{AlJ}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (475,81)	120	8,57 79	5,69 (5,78)	80,92 (81,56)

IR-Spektren siehe Tab. 10

¹H-NMR-Daten siehe Tab. 7

¹⁴N- und ²⁷Al-Daten siehe Tab. 8

$\text{AlX}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ (X = H, Cl, Br, J) ⁶⁷⁾

Es wurde, wie oben beschrieben, aus jeweils 10,0 ml $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ /Toluol-Lösung (11,39 mmol) und 4,640 g HgCl_2 (6,155 g HgBr_2 ; 7,764 g HgJ_2 (jeweils 17,08 mmol)) $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (X = Cl, Br, J) dargestellt. Jeweils 5,0 ml

(5,69 mMol) der Reaktionslösung wurden abgetrennt.

Auf sie und 5,0 ml der $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ /Toluol-Lösung (5,69 mMol) wurden jeweils 10,0 mMol NMe_3 aufkondensiert.

Im Falle des $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ und $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ergaben sich klare Lösungen. Diese wurden eingeeengt, und die bei -25°C auskristallisierenden Produkte abfiltriert. Bei $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, am ÖPV 10 Min. getrocknet und analysiert wurde.

		Ausbeute		Analysen	
		(g)	(%)	Al gef. (ber.)	Halogen gef. (ber.)
$\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{ NMe}_3$	(148,23)	0,48	57	18,27 (18,20)	
$\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{ NMe}_3$	(251,56)	1,09	76	10,89 (10,73)	42,59 (42,28)
$\text{AlBr}_3 \cdot 2 \text{ NMe}_3$	(384,93)	1,01	46	7,17 (7,01)	62,97 (62,28)
$\text{AlJ}_3 \cdot 2 \text{ NMe}_3$	(525,92)	2,03	68	5,30 (5,13)	73,19 (72,39)

Nach weiteren 30 Min. am ÖPV bei Raumtemperatur:

$\text{X} = \text{Br}$: Al 7,91; Br 69,13

$\text{X} = \text{J}$: Al 5,22; J 74,95

²⁷Al-NMR-Daten der Reaktionslösungen siehe Tab. 8

$(\text{AlXHNMe}_2)_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) ¹⁰³⁾

20,0 ml einer 0,807 m Lösung von AlH_2NMe_2 in Toluol (16,14 mMol) wurden eingefroren und mit 2,191 g HgCl_2 (2,909 g HgBr_2 ; 3,662 g HgJ_2 (jeweils 8,07 mMol)) versetzt. Die Mischung durfte sich allmählich unter Rühren erwärmen. Im Verlauf von 2 h entwickelten sich

bei der Reaktion mit HgCl_2 8,00 mMol H_2 (99,1 %),
mit HgJ_2 8,03 mMol H_2 (99,5 %). Nachdem die Reaktions-
lösungen vom abgeschiedenen Hg getrennt worden waren,
wurden sie NMR-spektroskopisch untersucht und weiter-
verarbeitet.

^1H -NMR-Daten siehe Tab. 7

^{27}Al -NMR-Daten siehe Tab. 8

$(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_2$ (X = Cl, Br, J) 103

20,0 ml einer 0,584 m Lösung von AlH_2NMe_2 in Toluol
(11,68 mMol) wurden eingefroren und mit 1,586 g HgCl_2
(2,105 g HgBr_2 ; 2,654 g HgJ_2) vereinigt. H_2 -Entwicklung
setzte bei schmelzender Mischung ein. Die Menge des
Wasserstoffs wurde nicht bestimmt. Nachdem 30 Minuten
auf 60°C erwärmt worden war, wurde vom Hg abpipettiert.
Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand der
Sublimation unterworfen.

	Subl.-Temp. (10^{-3} Torr) ($^\circ\text{C}$)	Ausbeute (g) (%)		Analysen	
				Al gef. (ber.)	Halogen gef. (ber.)
$\text{AlCl}_2\text{NMe}_2$ (141,96)	90	1,47	89	19,17 (19,01)	49,66 (49,95)
$\text{AlBr}_2\text{NMe}_2$ (220,88)	110	2,06	80	11,78 (11,69)	68,98 (69,22)
AlJ_2NMe_2 (324,87)	145	3,15	83	8,40 (8,31)	78,07 (78,13)

^1H -NMR-Daten siehe Tab. 7

^{27}Al -NMR-Daten siehe Tab. 8

IR-Spektrum in Tab. 10

$[AlX(NMe_2)]_n$ (X = Cl, Br, J) ¹⁰³⁾

a) $[AlH(NMe_2)_2]_n$

Auf 50,0 ml einer 0,584 m AlH_2NMe_2 -Lösung in Toluol (29,20 mMol) wurden 29,20 mMol Me_2NH aufkondensiert. Es entwickelten sich 29,29 mMol H_2 (100,3 %).

b) 10,0 ml der so hergestellten 0,584 m Lösung von $AlH(NMe_2)_2$ in Toluol (5,84 mMol) wurden mit 0,793 g $HgCl_2$ (1,052 g $HgBr_2$; 1,327 g HgJ_2 (jeweils 2,92 mMol)) vereinigt. Die Lösung wurde nach beendeter Gasentwicklung noch 30 Minuten auf 60°C erwärmt. Vom gebildeten Hg wurde abpipettiert, die Produkte vom Lösungsmittel befreit und getrocknet.

		Ausbeute		Analysen	
		(g)	(%)	Al	Halogen
				gef.	gef.
				(ber.)	(ber.)
$AlH(NMe_2)_2$	(116,14)	0,62	91	23,41	
				(23,23)	
$AlCl(NMe_2)_2$	(150,59)	0,79	90	17,75	23,18
				(17,92)	(23,54)
$AlBr(NMe_2)_2$	(195,04)	1,00	88	13,92	40,53
				(13,83)	(40,97)
$AlJ(NMe_2)_2$	(242,04)	1,30	92	11,30	51,83
				(11,15)	(52,43)

IR-Spektren siehe Tab. 10

¹H-NMR-Daten siehe Tab. 7

¹⁴N- und ²⁷Al-NMR-Daten siehe Tab. 8

Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Reaktivität von AlH_2NMe_2 gegenüber $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgO und HgS

Zu je 20,0 ml einer 0,909 m AlH_2NMe_2 -Lösung in Toluol (18,18 mMol) wurden 2,297 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (1,969 g rotes HgO ; 2,115 g rotes HgS (jeweils 9,09 mMol)) gegeben. Nachdem bei Raumtemperatur keine sichtbare Reaktion erfolgte, wurden die Mischungen 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Hg-Verbindungen unverändert wiedergewonnen. Das Filtrat wies keine Veränderung im ^1H -NMR-Spektrum gegenüber der Ausgangslösung auf.

Versuch 2: Darstellung von LiAlHX_3 (X = Me, NMe_2 , OMe , SMe)

X = Me: Zu 21,6 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (12,65 mMol) wurden 4,298 g HgMe_2 (18,96 mMol) kondensiert. Die Reaktion setzte bei 0°C ein und lieferte in 4 h 18,81 mMol H_2 (99,2 %). Die vom Hg befreite Lösung wurde ^{27}Al -NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^{27}\text{Al}$: 145,3 ppm	$^1J_{\text{AlH}}$: 159 Hz (Dublett)	(AlHMe_3^-)
153,1 ppm		(AlMe_4^-)

X = NMe_2 : Auf 10,0 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (5,68 mMol) wurden 17,04 mMol Me_2NH kondensiert. Die Reaktion setzte bei schmelzender Lösung ein und war in 1 h beendet. H_2 : 14,73 mMol (102,3 %). Der Überschuß an H_2 ist vermutlich auf einen geringen Anteil

von MeNH_2 im Me_2NH zurückzuführen. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht:

$\delta^1\text{H}$: 2,56 ppm

$\delta^{14}\text{N}$: -350 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 120,2 ppm $^1\text{J}_{\text{AlH}}$: 203 Hz (Dublett)

Nach Abziehen des Lösungsmittels:

IR: ν_{AlH} 1695 cm^{-1}

X = OMe: Auf 25,0 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (14,20 mMol) wurden 1,365 g MeOH (1,73 ml; 42,60 mMol) kondensiert. Nach 1 h Rühren hatten sich 42,72 mMol H_2 (100,3 %) entwickelt. Von der klaren Lösung wurde ein ^{27}Al -NMR-Spektrum aufgenommen:

$\delta^{27}\text{Al}$: 95,8 ppm $^1\text{J}_{\text{AlH}}$: 251 Hz (Dublett)

Nach weiteren 2 h fiel aus der Lösung ein voluminöser weißer Niederschlag aus, der jedoch nicht weiter untersucht wurde.

X = SMe: Auf 10,0 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (5,68 mMol) wurden 17,04 mMol MeSH kondensiert. Die Reaktion setzte bei schmelzender Lösung ein und war nach 1 h beendet. H_2 : 17,03 mMol (99,9 %). Von der Reaktionslösung wurde ein ^{27}Al -NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 5):

$\delta^{27}\text{Al}$: 138,5 ppm $^1\text{J}_{\text{AlH}}$: 236 Hz (Dublett) $\text{AlH}(\text{SMe})_3^-$
144,2 ppm $\text{Al}(\text{SMe})_4^-$

Versuch 3: Darstellung von LiAlX_4 ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{OMe}$)

$\text{X} = \text{NMe}_2$: Auf 10,0 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (5,68 mMol) wurden 22,72 mMol Me_2NH aufkondensiert.

Es entwickelten sich 22,74 mMol H_2 in 2 h (100,1 %).

$\delta^1\text{H}$: 2,55 ppm

$\delta^{14}\text{N}$: -349 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 108,4 ppm $\Delta h_{1/2}$: 128 Hz

Nach Abziehen des Lösungsmittels:

IR (in cm^{-1}): 2920 st, 2870 st, 2820 st, 1460 m, 1445 st,
1410 w, 1405 w, 1240 st, 1133 st, 1058 st,
940 st, br, 622 st, 604 st, 412 m, br, 290 w.

$\text{X} = \text{OMe}$: Zu 10,0 ml einer LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme (5,68 mMol) wurden 1,0 ml MeOH (790 mg; 25 mMol) pipettiert. Nach dem Auftauen entwickelten sich nach 1 h Rühren 22,71 mMol H_2 (100,0 %). Danach lag eine klare Lösung vor, aus der in 24 h kein Niederschlag ausfiel.

$\delta^{27}\text{Al}$: 71,0 ppm $\Delta h_{1/2}$: 74 Hz

Versuch 4: Darstellung von $\text{LiAlH}_{4-n}\text{X}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$;
 $n = 1, 2, 3$)

Die Halogenoalanate wurden nach folgenden Reaktionen dargestellt:



Die Konzentration der LiAlH_4 -Lösung in Monoglyme betrug 0,394 mMol/ml. Die Hg-Salze wurden in jeweils 20,0 ml (7,88 mMol) der eingefrorenen Alanat-Lösung eingetragen. Die H_2 -Entwicklung setzte bei schmelzender Lösung ein und war nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur beendet. Die vom Hg befreiten Lösungen wurden auf ihren relativen Gehalt an X und Al hin analysiert, und ihre ^{27}Al -NMR-Spektren wurden gemessen:

Verbindung	X/Al	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)	$^1J_{\text{AlH}}$ (Hz)
LiAlH_3Cl	0,99	115	320	
$\text{LiAlH}_2\text{Cl}_2$	2,00	117	660	
LiAlHCl_3	3,01	112,2		338
LiAlH_3Br	1,00	120	470	
$\text{LiAlH}_2\text{Br}_2$	2,01	121	920	
LiAlHBr_3	3,02	122,3		334

Bei der Reaktion von LiAlH_4 -Monoglyme-Lösung mit HgJ_2 wurde beobachtet, daß nach beendeter H_2 -Entwicklung die grüne Farbe des $(\text{HgJ})_2$ im Bodenkörper bestehen blieb. Auf die Aufnahme von ^{27}Al -NMR-Spektren dieser Reaktionslösungen wurde verzichtet.

Versuch 5: Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$

20,0 ml einer Lösung von AlHClNMe_2 in Toluol (16,14 mMol) wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wurden 8,01 mMol MeNH_2 aufkondensiert. Die Mischung durfte sich allmählich erwärmen, wobei bei -40°C Gas-

entwicklung einsetzte. Die Hauptmenge reagierte unter Rühren bei -20°C in 4 h ab. Die Reaktion durfte noch 12 h bei Raumtemperatur weiterlaufen. Die entwickelte Menge H_2 (14,99 mmol) entspricht einem Umsatz von 93,6 %. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der feste Rückstand im HV erhitzt. Bei 80°C sublimierte eine geringe Menge farbloser Kristalle (AlHClNMe_2 ?), die abgetrennt wurde. Die Hauptfraktion sublimierte bei 220°C Badtemperatur (1,52 g; 78,4 %).

Das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol und das IR-Spektrum erwiesen sich identisch mit den von H. NÖTH und P. KONRAD ⁶⁾ angegebenen Spektren (siehe auch Tab. 15 und 16).

Versuch 6: Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ mit LiH
und LiAlH_4

a) LiH: 1,35 g $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ (2,79 mmol) wurden in 50 ml Et_2O /Benzol (2:3) gelöst. Nachdem 110,2 mg feingemahlene LiH (13,9 mmol) zugegeben worden waren, wurde die Mischung 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Vom Ungelösten wurde abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen.

Relativanalyse des Rückstands: $\text{Al}:\text{Cl} = 1,05$.

Im IR-Spektrum fand sich keine AlH -Valenzschwingung, sondern nur die Banden des Ausgangsprodukts.

b) LiAlH_4 : 112 mg $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ (0,23 mmol) wurden in 2,0 ml Benzol gelöst. 103 mg festes LiAlH_4 (2,71 mmol)

wurden hinzugefügt, und die Mischung wurde 8 Tage auf 40°C erwärmt. Danach wurde vom Ungelösten abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt. Aus dem Rückstand sublimierten bei 50°C Badtemperatur farblose Kristalle, die auf Grund des Protonenspektrums als $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ identifiziert wurden. Ausbeute: 31 mg (46 %, bezogen auf Al der Ausgangsverbindung).

Versuch 7: Reaktion von $(\text{AlHClNMe}_2)_n$ mit MeNH_2 im
Molverhältnis 1:1

Auf 16,14 mMol AlHClNMe_2 in 20,0 ml Toluol wurden 16,14 mMol MeNH_2 aufkondensiert. Während 5 h Rühren bei Raumtemperatur entstanden 14,74 mMol H_2 (91,3 %). Von einer entstandenen Trübung wurde abfiltriert. Nach Abziehen aller bei Raumtemperatur im HV flüchtigen Anteile vom Filtrat blieben 1,42 g eines Feststoffs zurück. Dessen ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Signale von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ neben geringen Anteilen einer unbekannten Verunreinigung.

Gefunden: H 6,43; Al 20,27; Cl 30,06; N 15,90.

Berechnet für $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$: C 24,81; H 6,25; Al 22,29; Cl 29,29; N 17,36.

Versuch 8: Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NAlBr})_2\text{NMe}]_2$

20,94 mMol AlHBrNMe_2 in 20,0 ml Toluol-Lösung wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit 10,47 mMol MeNH_2 durch Kondensation vereinigt. Im

Verlauf von 3 h entwickelten sich 18,40 mMol H_2 (87,9 %). Nach weiteren 60 Minuten wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der feste Rückstand wurde bei 220°C Badtemperatur im HV der Sublimation unterworfen. Ausbeute: 2,66 g $[(Me_2NAlBr)_2NMe]_2$ (76,8 %). Eine geringe Vorfraktion bis 100°C wurde abgetrennt.

$C_{10}H_{30}Al_4Br_4N_6$ (661,96)

Ber. C 18,14; H 4,57; Al 16,30; Br 48,27; N 12,70

Gef. C 16,86; H 4,56; Al 16,53; Br 46,76; N 11,67

Molmasse: 658 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum siehe Tab. 15

1H -NMR-Daten in Tab. 16

^{27}Al -NMR-Daten in Tab. 16

Versuch 9: Darstellung von $[(Me_2NAlJ)_2NMe]_2$

Wie in Versuch 5 wurde eine Lösung von 16,14 mMol $AlHJNMe_2$ in 20,0 ml Toluol mit 8,04 mMol $MeNH_2$ umgesetzt. Nach 14-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hatten sich 14,38 mMol H_2 entwickelt (89,4 %). Das Lösungsmittel wurde nach dem Toeplern bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand von $[(Me_2NAlJ)_2NMe]_2$ mit Pentan gewaschen: Ausbeute: 2,98 g (87,2 %).

$C_{10}H_{30}Al_4J_4N_6$ (849,94)

Ber. C 14,13; H 3,56; Al 12,70; J 59,72; N 9,89

Gef. C 13,44; H 3,98; Al 12,78; J 57,72; N 9,73

Molmasse: 850 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum siehe Tab. 15

^1H -NMR-Daten in Tab. 16

^{27}Al -NMR-Wert in Tab. 16

Versuch 10: Darstellung von $[(\text{Me}_2\text{NALH})_2\text{NMe}]_2$

17,95 g AlH_2NMe_2 (246 mMol) wurden in 2 l Pentan gelöst. Nachdem die Lösung auf -20°C gekühlt worden war, wurden im Verlauf von 3 h 3,82 g MeNH_2 (123 mMol) kondensiert. Danach wurde solange bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung (H_2 !) mehr beobachtet wurde (5 h). Die Reaktionslösung wurde sodann auf 200 ml eingeengt, wobei das $[(\text{Me}_2\text{NALH})_2\text{NMe}]_2$ als in Pentan schwerstlösliche Komponente ausfiel. Das Produkt wurde abfiltriert und durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Pentan gereinigt. Ausbeute: 2,34 g (11,0 %).

$\text{C}_{10}\text{H}_{34}\text{Al}_4\text{N}_6$ (346,35)

Ber. C 34,68; H 9,89; Al 31,16; N 24,26

Gef. C 33,17; H 10,29; Al 31,22; N 24,83

Molmasse: 346 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum siehe Tab. 15

^1H -NMR-Daten in Tab. 16

^{14}N - und ^{27}Al -NMR-Daten in Tab. 16

$[(\text{Me}_2\text{NALH})_2\text{NMe}]_2$ ist in Benzol sehr gut löslich und kann aus warmem Pentan umkristallisiert werden. Die reine Verbindung sublimiert bei $100^\circ\text{C}/\text{HV}$ unzersetzt.

Der beschriebene Versuch stellt den von der Ausbeute

Fortsetzung S. 153

Tabelle 15 IR-Spektren von $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$

X = H	Cl	Br	J
1810 st			
	1407 s	1407 s	1408 s
1268 s		1275 s	1270 s
		1260 s	1260 s
1215 m	1224 st	1215 m	1215 m
1165 m+Sch	1163 m	1162 m+Sch	1162 m
			1155 Sch
1100 m		1100 m	1100 m
1095 m	1092 m	1095 m	1095 m
1060 st	1053 st	1042 st	1042 st
1025 st+Sch	1016 st	1010 st	1008 st
	1006 s		
980 s	975 s	975 s	975 s
950 s		940 s	925 s
885 st	888 st	878 st	875 st
820 st	816 st	815 st	815 st
665 st			
610 st	620 st	615 st	610 st
	594 st	585 st	585 st
542 st	566 st,b		
	547 s		
490 s			
	468 m		
	443 m		
405 s	406 m		
		380 st	
		370 st	
			335 st

Durch Spektrenvergleich sind folgende AlX-Valenzschwingungen zuzuordnen:

AlH	1810	cm^{-1}
AlCl	566	"
AlBr	380,370	"
AlJ	335	"

Tab. 16 NMR-Daten von $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$
(Lösungsmittel: Benzol)

	$\delta^1\text{H}$ (ppm)		$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\delta^{27}\text{Al}$ (ppm)	$\Delta h_{1/2}$ (Hz)
X	-NMe ₂	-NMe			
H	2,23	3,27	-358	133	920
Cl	2,24	3,07	- a)	122	970
Br	2,22	3,04	- a)	116	1280
J	2,15	3,05	- a)	115	sehr breit

a) Löslichkeit zu gering für Messung

Tab. 17 Massenspektren von $[(\text{Me}_2\text{NAlX})_2\text{NMe}]_2$
(X = H, Br, J) b)

X = H: 30 eV, Raumtemperatur (nur Messungen über 10 %
relativer Intensität)

m/e	I (%)	Zuordnung
345	16,3	$\text{Al}_4\text{H}_3(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe})_2$
303	10,4	
302	100,0	$\text{Al}_4\text{H}_3(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})_2\text{H}$
259	35,3	$\text{Al}_4\text{H}_3(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})_2\text{H}_2$
186	14,0	$\text{Al}_4\text{H}_3(\text{NMe}_2)(\text{NMe})\text{H}_2$
45	10,4	Me_2NH
44	20,3	NMe_2
43	21,0	$\text{MeN}=\text{CH}_2$

b) Massenspektrum von $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$: Lit. 6).

Fortsetzung Tab. 17

X = Br: 70 eV, 105° C

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
614	100,0	4 Br	$\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})_2$
571	14,2	4 Br	$\text{Al}_4\text{Br}_4(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})_2\text{H}$
245	73,9	0 Br	
139	89,9	0 Br	
124	27,8	0 Br	
123	30,2		
45	41,4		Me_2NH
44	52,7		NMe_2
29	36,7		$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$
27	54,4		NCN , Al

X = J: 70 eV, 155° C (relative Intensitäten über 15 %)

m/e	I (%)	Zuordnung
806	75	$\text{Al}_4\text{J}_4(\text{NMe}_2)_3(\text{NMe})_2$
763	17	$\text{Al}_4\text{J}_4(\text{NMe}_2)_2(\text{NMe})_2\text{H}$
723	100	$\text{Al}_4\text{J}_3(\text{NMe}_2)_4(\text{NMe}_2)_2$
438	20	
395	17	
326	20	
239	20	$\text{AlJ}(\text{NMe})_2$
128	40	JH
127	30	J
58	40	$\text{Me}_2\text{N}=\text{CH}_2$
45	30	Me_2NH
44	50	NMe_2
42	25	$\text{CH}=\text{N}=\text{CH}_2$

her erfolgreichsten Ansatz dar. Bei früheren Umsetzungen mit höheren AlH_2NMe_2 -Konzentrationen in Benzol oder Pentan wurden geringere Ausbeuten erzielt. Vom Filtrat der Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine weiße, wachsartige Substanz, die bei etwa 50°C zu schmelzen begann. Sie wies noch bedeutende Hydridaktivität auf. Mittels fraktionierter Kristallisation bei -25°C aus Toluol unter ^1H -NMR-Kontrolle gelang es jedoch nicht, definierte Produkte zu isolieren.

Versuch 11: Pyrolyse von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$

Bei dem Versuch, das $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ -Rohprodukt (Versuch 10), dessen Reinheit auf Grund des ^1H -NMR-Spektrums auf 90 % geschätzt werden konnte, durch Sublimation zu reinigen, wurde folgende Zersetzungsreaktion beobachtet:

1,19 g " $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ " wurden im Verlauf von 3 h im HV auf 120°C erwärmt. Bei dieser Temperatur begann die Sublimation eines wachsartigen Feststoffs. Im Verlauf von 5 h sammelten sich 0,70 g Sublimat an (Ausbeute: 59 %). Durch sein ^1H -NMR- und IR-Spektrum, sowie durch die Al-Analyse, wurde das Sublimat als reines $\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2$ identifiziert (Al: gef. 23,56; ber. 23,23).

Der farblose Sublimationsrückstand wurde mit 10 ml Benzol aufgeschlämmt, das Unlösliche abfiltriert und getrocknet: 0,35 g (29 %).

Analyse: H^- 1,70; Al 48,01. Ber. für $(AlHNMe)$:

H^- 1,77; Al 47,31.

Versuch 12: Reaktion von $[(Me_2NAlH)_2NMe]_2$ mit HgX_2
(X = Cl, Br, J)

Diese Halogenierungen wurden nach folgender Vorschrift durchgeführt:

n mMol $[(Me_2NAlH)_2NMe]_2$ wurden in 10 ml Toluol gelöst. Nachdem die Lösung eingefroren worden war, wurde sie mit n/2 mMol HgX_2 versetzt. Die Reaktion lief in 3 h bei Raumtemperatur ab und wurde durch 1-stündiges Rückflußkochen vervollständigt. Nach Abrennen von Hg und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand sublimiert und analysiert.

X	$[(Me_2NAlH)_2NMe]_2$		HgX_2		Ausbeute		Analysen	
	(g)	(mMol)	(g)	(mMol)	(g)	(%)	Al gef. (ber.)	X gef. (ber.)
Cl	0,751	2,17	0,296	1,09	0,75	71	22,35 (22,29)	28,15 (29,29)
Br	0,422	1,22	0,220	0,61	0,61	76	16,41 (16,30)	46,88 (48,27)
J	0,408	1,18	0,268	0,59	0,65	65	12,80 (12,70)	57,30 (59,72)

Die Produkte erwiesen sich als 1H -NMR-spektroskopisch rein, und mit den nach den Versuchen 5, 8 und 9 dargestellten Verbindungen identisch.

Versuch 13: Versuche zur Methylierung von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$

a) mit HgMe_2 : 646,6 mg $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ (1,87 mMol) wurden in 10 ml Benzol gelöst, und 875 mg HgMe_2 (3,79 mMol) wurden hinzukondensiert. Nach dem Auftauen der Mischung wurde bei 55°C Badtemperatur gerührt. Jedoch konnte auch nach 24 h keine Reaktion (H_2 -Entwicklung, Hg-Bildung) festgestellt werden.

b) mit $\text{HgMe}_2/\text{AlMe}_3$: Zu obiger Reaktionsmischung wurden 0,2 ml $\text{AlMe}_3/\text{Toluol}$ (0,30 mMol) hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 55°C schied sich allmählich Hg unter Gasentwicklung ab. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nun eine Vielzahl von Signalen im AlMe- und NMe-Bereich. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein öliger Rückstand. Es gelang nicht, die Produktmischung durch Kristallisation aus Toluol/Pentan zu trennen.

c) mit $\text{HgMe}_2/\text{AlMe}_3\cdot\text{OEt}_2$: 423,7 mg $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ (1,22 mMol) wurden in 10 ml Benzol gelöst und mit 553 mg HgMe_2 (2,40 mMol) vereinigt. Dann wurde mit 1,0 ml $\text{AlMe}_3\cdot\text{OEt}_2/\text{Toluol}$ versetzt. Auch 24-stündiges Erwärmen auf 55°C brachte keine Reaktion.

Versuch 14: Reaktion von $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ mit Me_2NH

Auf 379,4 mg $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ (1,10 mMol) in 10 ml Benzol wurden 4,38 mMol Me_2NH kondensiert. Die Gasentwicklung war nach 3-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur beendet und ergab 4,39 mMol H_2 (100,2 %).

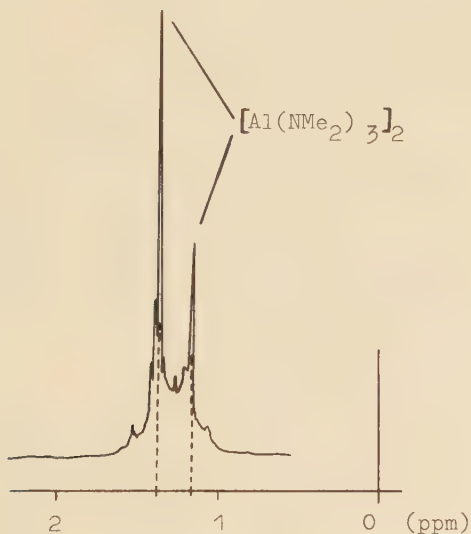
Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im HV auf 90°C erwärmt. Dabei sublimierten 0,30 g eines Produkts, das durch sein Protonenspektrum als $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ identifiziert wurde (86 % d. Th.). Die Menge des öligen, leicht gelblichen Sublimationsrückstandes erwies sich als zu gering für eine weitere Reinigung.

Versuch 15: Reaktion von $\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2$ mit MeNH_2 ^{x)}

10,0 ml einer AlH_2NMe_2 -Lösung in Toluol (10,47 mMol) wurden eingefroren. Darauf wurden 10,47 mMol Me_2NH kondensiert. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur hatten sich 10,49 mMol H_2 entwickelt (100,2 %). Zu 5,0 ml der so dargestellten $\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2$ -Lösung (5,23 mMol) wurden 2,62 mMol MeNH_2 hinzukondensiert, die bei Raumtemperatur unter Bildung von 4,93 mMol H_2 (94,3 %) abreagierten. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstandes (Abb. 38) wies als intensivste Signale die des $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ auf (durch Vergleichssubstanz identifiziert). Die Sublimation bei 100°C Badtemperatur lieferte 0,70 g $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (84 %). Der zähe, ölige Rückstand enthielt laut ^1H -NMR-Spektrum noch Trisamid.

- x) Bei der Umsetzung von 11,35 mMol $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$ mit 5,66 mMol MeNH_2 in Toluol wurden 11,05 mMol H_2 (97,6 %) frei. Beim Aufbewahren der Lösung bei -25°C fiel $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ in kristalliner Form an: 0,78 g (27 %, bez. auf Al). Die übrigen Reaktionsprodukte konnten nicht charakterisiert werden.
- $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AlCl}_3\text{N}_2$ (251,56)
Ber. C 28,65; H 7,21; Al 10,73; Cl 42,38; N 11,14
Gef. C 24,03; H 7,26; Al 10,92; Cl 44,68; N 10,72

Abb. 38 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von
Versuch 15



Versuch 16: Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$

5,34 mMol AlH_2NMe_2 in 10,0 ml Toluol-Lösung wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit 5,34 mMol MeNH_2 im Bombenrohr vereinigt. Nach dem Abschmelzen wurde 2 Tage auf 150°C erhitzt. Nach Verjagen des Toluols wurde das Produkt aus 1,5 ml Toluol/Pentan (1:1) umkristallisiert; Ausbeute: 0,23 g (43 %). Das Produkt beginnt bei 230°C Badtemperatur im HV zu sublimieren.

$C_{21}H_{63}Al_7N_{14}$ (700,70)

Ber. C 36,00; H 9,06; Al 26,95; N 27,99

Gef. C 24,70; H 6,62; Al 27,08; N 27,33

Molmasse: 700 (massenspektrometrisch, s.unten)

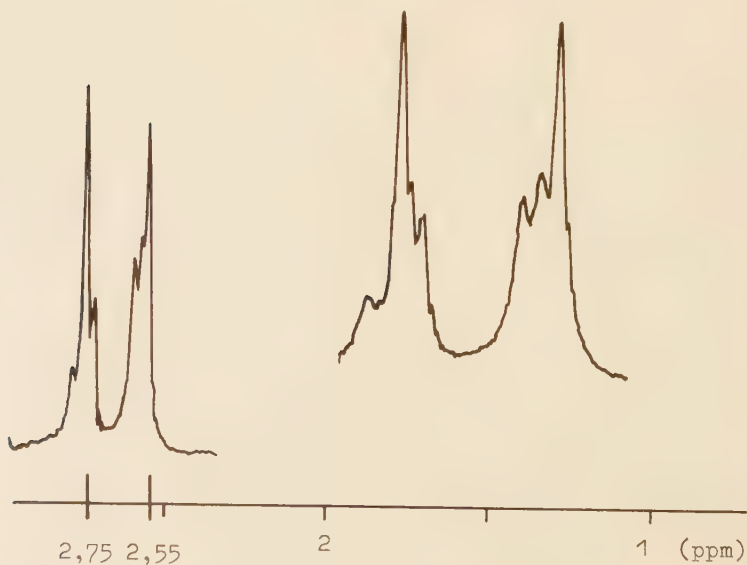
IR (in cm^{-1}): 2930 st, 2880 st, 1475 Sch, 1461 st,
1408 m, 1270 st, 1160 st, 1148 st,
1130 Sch, 1108 m, 1067 m, 1035 st,
986 st,br, 960 m, 744 st, 726 st, 684 st,br,
640 m, 616 m (Ende des Spektrums).

$\delta^{14}N$: Signal zu breit für Bestimmung des δ -Wertes

$\delta^{27}Al$: 127 ppm $\Delta h_{1/2}$ 2000 Hz

Massenspektrum s. Tab. 18

Abb. 39 1H -NMR-Spektrum von $(Me_2NAlNMe)_7$



Tab. 18 Massenspektrum von $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$ (70 eV, 57°C)

m/e	I (%)	Zuordnung
700	100,0	$(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$
657	25,9	
656	28,4	$(\text{MeNAl})_7(\text{NMe}_2)_6$
655	42,8	
613	18,8	
612	33,1	$(\text{MeNAl})_7(\text{NMe}_2)_5$
610	14,7	
569	6,6	
568	9,7	$(\text{MeNAl})_7(\text{NMe}_2)_4$
566	10,0	
526	5,0	
525	8,1	
524	5,3	$(\text{MeNAl})_7(\text{NMe}_2)_3$
483	9,9	
481	7,5	$(\text{MeNAl})_7\text{H}(\text{NMe}_2)_2$
440	9,9	
438	4,2	$(\text{MeNAl})_7\text{H}_2(\text{NMe}_2)$
436	4,1	
397	4,2	
395	15,3	$(\text{MeNAl})_7\text{H}_3$
45	26,5	Me_2NH
44	42,4	Me_2N
43	35,5	$\text{MeN}=\text{CH}_2$
42	30,3	$\text{CH}_2=\text{N}=\text{CH}_2$
41	28,7	AlN ?
31	34,4	
30	30,6	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$
29	32,5	MeN
28	28,4	
27	25,7	HCN, Al

Tab. 18 (Fortsetzung)

<u>Metastabile Peaks</u>		<u>Doppelt ion. Teilchen</u>
Signal	Übergang	m/e
(gef./ber.)		
616/617	$700^+ \rightarrow 657^+ + 43$	348
571/571	$656^+ \rightarrow 612^+ + 44$	327
528/527	$612^+ \rightarrow 568^+ + 44$	305
486/485	$568^+ \rightarrow 525^+ + 43$	283,5
443/444	$525^+ \rightarrow 483^+ + 42$	262,5
401/401	$483^+ \rightarrow 440^+ + 43$	241,5
359/358	$440^+ \rightarrow 397^+ + 43$	220
		198,5

Versuch 17: Darstellung von $\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$

7,32 mMol $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in 5,0 ml Toluol wurden eingefroren.

Dazu wurden 3,41 g HNMeBu^t (39,2 mMol) kondensiert.

H_2 -Entwicklung setzte erst bei Raumtemperatur langsam ein.

Daher wurde die Mischung im Rückfluß gekocht.

Nach 3 Tagen wurde keine Gasentwicklung mehr beobachtet.

Nach Abziehen alles bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen wurde der feste Rückstand bei $30-40^\circ\text{C}$ Badtemperatur im HV der Sublimation unterworfen.

Dabei blieben geringe Mengen eines hydridhaltigen Materials im Rückstand. Die nochmalige Sublimation ergab 0,92 g (44,1 %) $\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$ in weichen Kristallen. Fp 55°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AlN}_3$ (285,45)

Ber. C 63,12; H 12,71; Al 9,45; N 14,72

Gef. C 57,17; H 11,57; Al 9,49; N 11,30

Molmasse: 285 (massenspektrometrisch, s. unten)

Die schlechten C,H,N-Werte lassen sich durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit des Produkts erklären.

IR (in cm^{-1}): 1467 st, 1355 st, 1261 st, 1220 st, 1200 m,

1165 w, 1083 st, 1010 w, 946 st, 909 m,

784 m, 718 w, 635 Sch, 625 st, 475 st,

422 st, 376 m, 360 w, 330 w.

$\delta^1\text{H}$: 1,22 ppm (3) (- CMe_3)

2,58 ppm (1) (-Me)

$\delta^{14}\text{N}$: -307 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 152 ppm $\Delta h_{1/2}$: 3600 Hz

Bezüglich NMR-Daten siehe auch Tab. 6.

Massenspektrum: 20 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung	
285	12,1	$\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_3$	
284	79,5	"	-H
270	6,8	"	-Me
269	42,3	"	-H -Me
227	6,2	$\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_2(\text{NCH}_2)$	
200	5,3		
199	46,0	$\text{Al}(\text{NMeBu}^t)_2$	
197	25,5	"	-2 H
185	6,7		
184	10,4	"	-Me
183	100,0	"	-H -Me
129	8,3		
112	6,4		
87	6,8	HNMeBu^t	
72	72,9	"	-Me
57	5,4		

Metastabile Peaks

Signal (gef./ber.)	Übergang
255/253,9	$285^+ \rightarrow 270^+ + 15$
170/170,1	$199^+ \rightarrow 184^+ + 15$
140/139,0	$285^+ \rightarrow 199^+ + 86$
25/ 26,0	$285^+ \rightarrow 86^+ + 199$

Fragmentierung siehe Abb. 13

Versuch 18: Darstellung von $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$

Aus 48,24 mMol LiAlH_4 in 50,0 ml Ätherlösung und 6,549 g HgCl_2 (24,12 mMol) wurde AlH_3 in OEt_2 dargestellt. Zu 25,0 ml dieser $\text{AlH}_3/\text{OEt}_2$ -Lösung (24,12 mMol) wurden bei 0°C 25,0 ml HNMeSiMe_3 hinzupipettiert.

Die Gasentwicklung setzte augenblicklich ein. Nach ihrem Ende wurden das Lösungsmittel und das überschüssige Silylamin abgezogen. Der flüssige Rückstand destillierte bei 50-60°C Badtemperatur im HV. Ausbeute: 2,12 g (26,4 %).

Der feste Destillationsrückstand war hydridhaltig und bestand nach analytischen und spektroskopischen Daten aus einer Mischung von $(\text{AlH}_2\text{NMeSiMe}_3)_2$ und $[\text{AlH}(\text{NMeSiMe}_3)_2]_2$.^{x)}

Analyse des $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$:

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{AlN}_3\text{Si}_3$ (333,46)

Ber. C 43,22; H 10,82; Al 8,09; N 12,60; Si 25,25

Gef. C 45,58; H 11,07; Al 8,20; N 11,07

Molmasse: 333 (massenspektrometrisch)

IR (in cm^{-1}): 2960 st, 2900 m, 2800 m, 1445 w, 1400 w,
1358 w, 1249 st, 1170 m, 1062 st, 1040 Sch,
910 Sch, 885 st, 836 st, 748 m, 679 m,
616 w, 560 m, 480 w, 424 w, 350 m.

$\delta^1\text{H}$: 0,20 ppm (3) (-SiMe₃)

2,52 ppm (1) (-Me)

$\delta^{14}\text{N}$: -335 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 241 ppm $\Delta h_{1/2}$: 3500 Hz

x) Bei den unter gleichen Bedingungen angelegten Umsetzungen von AlH_3 in Äther mit HNRSiMe_3 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) setzte die Gasentwicklung erst bei erhöhten Temperaturen (50°C) ein. Die abschließenden Destillationen lieferten viskose Flüssigkeiten, deren ^1H -NMR-Spektren eine Vielzahl von Signalen im Bereich der Me_3Si -Gruppen und ein Defizit an Me_3Si -Gruppen gegenüber R-Gruppen aufwiesen. Die Produkte konnten destillativ nicht mehr getrennt werden.

Massenspektrum von $\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$ (70 eV, Raumtemperatur)

m/e	I (%)	Zuordnung	
333	10,8	$\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_3$	
332	37,4	"	-H
317	31,6	"	-H -Me
301	2,5	"	-2 H -2 Me
259	3,6	"	-H -SiMe ₃
245	6,7		
230	75,5	$\text{Al}(\text{NMeSiMe}_3)_2$	-H
229	50,5	"	-2 H
216	33,5	"	-Me
214	90,3	"	-2 H -Me
200	9,3	"	-H -2 Me
199	4,8	"	-2 H -2 Me
186	3,1		
185	4,5		
156	58,0	"	-H -SiMe ₃
102	25,1	NMeSiMe_3	
87	100,0	"	-Me
72	48,3	"	-2 Me
58	90,9		
44	40,0		
42	25,4		
29	58,0		
27	36,9	Al, HCN	

Metastabile Peaks

Signal (gef./ber.)	Übergang
304/303,7	$333^+ \rightarrow 318^+ + 15$
287/286,8	$318^+ \rightarrow 303^+ + 15$
203/203,0	$333^+ \rightarrow 260^+ + 73$
201/201,0	$230^+ \rightarrow 215^+ + 15$
160/160,2	$333^+ \rightarrow 230^+ + 103$

Fragmentierung siehe Abb. 14

Versuch 19: Umsetzung von LiAlH_4 mit $\text{HNBu}^t\text{SiMe}_3$

0,89 g LiAlH_4 (23,5 mMol) wurden mit 25,0 ml $\text{HNBu}^t\text{SiMe}_3$ vereinigt. Die Gasentwicklung setzte erst bei der Siedetemperatur des Silylamins (115-117°C) ein. Nach 48 h war sie beendet. Vom Ungelösten wurde abfiltriert, vom Filtrat das überschüssige Silylamin abgezogen.

Aus dem festen Rückstand sublimierten bei 80-90°C Badtemperatur im HV 0,15 g farbloser Kristalle, die auf Grund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten als $(\text{AlHNBu}^t)_4$ identifiziert wurden (Ausbeute: 6,4 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Al}_4\text{N}_4$ (396,45) (Fp. 182°C)

Ber. C 48,47; H 10,17; Al 27,22; N 14,13

Gef. C 46,07; H 9,90; Al 27,04; N 14,58

Molmasse: 396 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum siehe Tab. 19

^1H -, ^{14}N - und ^{27}Al -NMR-Daten in Tab. 11

Massenspektrum: 30 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung	
395	5,1	$(\text{AlHNBu}^t)_4$	-H
380	100,0	"	-H -Me
365	0,6	"	-H -2 Me
323	1,2	"	-H -Me -CMe ₃
309	3,1	$\text{Al}_4\text{H}_3(\text{NBu}^t)_3$	
183	7,3	$(\text{AlHNBu}^t)_2$	-Me
58	7,6	HCMe_3	
57	4,1	CMe_3	
42	3,6		
41	1,1		

Versuch 20: Darstellung von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$

24,12 mMol AlH_3 in 25,0 ml Ätherlösung wurden eingefroren und mit 2,0 ml Bu^tNH_2 (1,40 g; 13,09 mMol) versetzt. Die Mischung durfte sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der feste Rückstand sublimierte bei 50–60°C Badtemperatur im HV. Ausbeute an $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$: 1,75 g (90,6 %). Die Verbindung ist in Benzol mäßig gut löslich. Bei Anwesenheit von Ungelöstem in einer konzentrierten Lösung wurde langsame H_2 -Entwicklung bei Raumtemperatur an den Kristalloberflächen beobachtet.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Al}_2\text{N}_2$ (202,26)

Ber. C 47,51; H 11,96; Al 26,68; N 13,85

Gef. Al 26,53;

Molmasse: 202 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum in Tab. 19

$\delta^1\text{H}$: 1,09 ppm ($-\text{CMe}_3$)

$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}\text{Al}$: 137 ppm $\Delta h_{1/2}$: 1450 Hz

Massenspektrum: 30 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung
202	20,7	$(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$
201	100,0	" -H
200	27,0	" -2 H
199	13,5	" -3 H
187	20,7	" -Me
157	29,7	" -Me - AlH_3
143	81,1	" -2 H - CMe_3
100	36,9	$(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)$ -H

Versuch 21: Pyrolyse von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$

328,7 mg $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ (3,25 mMol) wurden in einem Bombenrohr 72 h lang auf 150°C erhitzt. Nach dem Öffnen des Bombenrohrs wurde das kristalline Produkt in Benzol gelöst. Das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol wies als einziges Signal ein Singulett bei 1,32 ppm auf (entsprechend $(\text{AlHNBu}^t)_4$). In späteren, gleichartigen Versuchen wurde gefunden, daß Temperaturen von 100 – 110°C in 72 h ebenfalls zu quantitativem Umsatz führen.

Versuch 22: Darstellung von $(\text{AlDNBu}^t)_4$

a) $\text{Me}_3\text{SiNLiBu}^t$: 50,0 ml LiBu^n in Hexan (117 mMol LiR) wurden auf -80°C gekühlt und mit 15,20 g $\text{HNBu}^t\text{SiMe}_3$ (105 mMol) versetzt. Bei Raumtemperatur setzte Gasentwicklung ein, die nach 1 h Rückflußkochen beendet war. Gleichzeitig bildete sich ein farbloser Niederschlag (Li-Salz), der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute: 13,13 g (83 %).

b) $\text{DNBu}^t\text{SiMe}_3$: Auf 13,13 g $\text{LiNBu}^t\text{SiMe}_3$ (86,9 mMol) wurden 2,0 ml D_2O (2,21 g; 110,4 mMol) kondensiert. Beim allmählichen Erwärmen auf Raumtemperatur färbte sich die Mischung schwach bräunlich und verflüssigte sich. Die bei 50°C flüchtigen Anteile der Reaktionsmischung wurden im Vakuum abkondensiert: 12,62 g klare Flüssigkeit. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben wenig Bu^tND_2 in der Hauptsache $\text{DNBu}^t\text{SiMe}_3$.

c) Bu^tND₂: Das wie vorstehend gewonnene Konzentrat wurde nach Zugabe von 1,0 ml D₂O und 1 Tropfen cD₂SO₄ 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen. In dieser Zeit war die zweiphasige Mischung wieder homogen geworden. Das Amin wurde durch Destillation über eine kurze VIGREUX-Kolonne aus der Reaktionsmischung entfernt (Kp. 43-45°C). Ausbeute 3,07 g (47 %).

d) AlD₃: 49,2 mMol LiAlD₄ in 75,0 ml Diäthyläther (LiAlD₄ ca. 99 % D; 49,20 mMol) wurden eingefroren und mit 6,679 g HgCl₂ (24,60 mMol) versetzt. Die Mischung wurde vorsichtig aufgetaut und gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war. Es schieden sich LiCl und Hg als Niederschlag ab.

e) (AlD₂NDBu^t)₂: Die AlD₃ enthaltende Reaktionsmischung wurde eingefroren und mit 3,07 g Bu^tND₂ versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die über dem LiCl-Hg-Niederschlag stehende Lösung abpipettiert, und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem festen Rückstand sublimierten bei 40°C Badtemperatur im HV 3,46 g (AlD₂NDBu^t)₂ (81 %, bezogen auf Amin).

IR-Spektrum siehe Tab.19

δ¹H: 1,09 ppm (-CMe₃)

Massenspektrum: 70 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung
208	16,5	(AlD ₂ NDBu ^t) ₂
207	10,5	" -H
206	100,0	" -D
205	5,5	" -H -D
204	23,9	" -2 D

Massenspektrum von $(AlD_2NDBu^t)_2$ (Fortsetzung)

m/e	I (%)	Zuordnung
202	5,0	$(AlD_2NDBu^t)_2$ -3 D
193	33,5	" -Me
173	6,0	" -2 D -AlD ₂
160	33,9	" -Me -AlD ₃
151	9,6	" -CMe ₃
147	64,7	" -2 D -CMe ₂
134	5,5	
104	5,0	AlD ₂ NDBu ^t
102	38,5	" -D
99	7,3	" -H -D
89	22,9	" -Me
86	10,1	
85	7,8	" -2 D -Me
76	5,0	
72	8,3	NHMe ₃
57	57,8	CMe ₃
44	6,9	
41	22,9	AlN
29	23,4	AlD, NH=CH ₂
27	52,8	Al, HCN

Fragmentierung siehe Abb. 24

f) $(AlDNBu^t)_4$: 370 mg $(AlD_2NDBu^t)_2$ (3,55 mMol) wurden in einem Bombenrohr 72 h auf 135°C erhitzt. Dabei bildete sich an einigen Stellen der Glaswand ein dünner Metallspiegel, der partielle Zersetzung anzeigt. Nach Öffnen des Bombenrohres wurden aus dem Inhalt bei 80°C Badtemperatur im HV 180 mg (47 %) $(AlDNBu^t)_4$ absublimiert.

δ^1H (in Benzol): 1,32 ppm (-CMe₃)

IR-Spektrum in Tab. 19

Tab.19 IR-Spektren von $(AlH_2NHBu^t)_2$, $(AlD_2NDBu^t)_2$,
 $(AlHNBu^t)_4$ und $(AlDNBu^t)_4$ (in cm^{-1})

$(AlH_2NHBu^t)_2$	$(AlD_2NDBu^t)_2$	$(AlHNBu^t)_4$	$(AlDNBu^t)_4$
3210 st	2380 st	1865 st	
1840 st, br		1390 st	1390 st
1810 st, br			1350 st
1474 m	1471 m	1230 st	1230 st
1397 m	1391 m	1195 m	1195 st
1367 st	1364 st	1180 m	1180 st
1358 st		1030 m	1030 m
	1335 st	1000 st	1000 st
	1310 st	790 st	785 st
	1260 m	680 st	675 st, br
1233 m	1233 m	630 st	
1202 st	1200 st		560 st
1182 st		500 st	
	1052 st		445 st
1038 w		420 w	415 m
	970 st		360 st
936 st		320 w	315 m
	929 w		
920 m			
911 m			
891 st			
	871 m		
764 st, br			
	745 m		
724 st, br			
	714 st		
648 m			
621 m			
	618 st		
Ende des	560 st		
Spektrums	541 st		
	465 st		
	329 m		

Massenspektrum: 30 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung
399	0,5	$(\text{AlDNBu}^t)_4$ -H
385	100,0	" -Me
370	0,2	" -2 Me
327	0,5	" -H -CMe ₃
313	1,9	" -2 Me -CMe ₃
185	6,9	$(\text{AlDNBu}^t)_2$ -Me
57	4,5	CMe ₃

Metastabile Peaks

Signal (gef./ber.)	Übergang
393/393,0	$399^+ \rightarrow 396^+ + 3$
379/379,0	$385^+ \rightarrow 382^+ + 3$
377/376,0	$382^+ \rightarrow 379^+ + 3$
371/370,6	$400^+ \rightarrow 385^+ + 15$
354/355,6	$385^+ \rightarrow 370^+ + 15$
277/277,7	$385^+ \rightarrow 327^+ + 58$
264/264,8	$370^+ \rightarrow 313^+ + 57$

Versuch 23: Reaktion von $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit Bu^tNH_2

19,09 mMol AlH_2NMe_2 in 24,1 ml Toluol-Lösung wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Darauf wurden 1,396 g Bu^tNH_2 (19,09 mMol) kondensiert. Die Reaktion setzte bei ca. 0°C ein und lieferte im Verlauf von 24 h 21,76 mMol H_2 (57 %). Die Reaktionslösung wurde dann bei -25°C aufbewahrt, wobei im Verlauf von mehreren Tagen in mehreren Fraktionen 2,40 g eines kristallinen Produkts ausfielen, das als $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ identifiziert wurde. Ausbeute an Rohprodukt: 67 %.

Die Fraktionen wurden jeweils aus der Reaktionslösung isoliert und vereinigt aus Toluol umkristallisiert. (Fp. 227°C). Das Produkt sublimierte bei 80-90°C im HV.

$C_{16}H_{44}Al_2N_6$ (374,53)

Ber. C 51,31; H 11,84; Al 14,40; N 22,44

Gef. C 49,11; H 10,52; Al 14,45; N 21,58

Molmasse: 374 (massenspektrometrisch)

IR (in cm^{-1}): 3255 w, 1404 w, 1391 w, 1342 st, 1264 st
1231 m, 1201 st, 1170 Sch, 1155 st, 1134 m,
1067 st, 1031 w, 1019 w, 980 st, 932 st,
912 st, 824 st, 759 st, 680 st, 635 st,
537 st, 496 st, 418 st, 390 m, 367 st.

δ^1H : 1,17 ppm (9) (-CMe₃)

2,68 ppm (12) (-NMe₂)

$\delta^{14}N$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}Al$: 97 ppm $\Delta h_{1/2}$: 1450 Hz

Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine halbfeste, trübe Substanz, die bei ca. 60°C zu einer zähen Flüssigkeit erweichte. Beim Versuch der destillativen Trennung gingen bei 90-100°C Badtemperatur 3,50 g eines zähen Öls über. Während der Destillation wurde im erhitzten Kölbchen eine ständige Gasentwicklung beobachtet.

Das 1H -NMR-Spektrum des Destillats wies neben größeren Anteilen unbekannter Produkte bei 1,20 und 1,39 ppm (-CMe₃), sowie 2,29, 2,39, 2,56 und 2,80 ppm (-NMe₂), auch die Signale von $[Al(NMe_2)_2NHBu^t]_2$ und $(AlHNBu^t)_4$ auf (mit Hilfe der Spektren der Reinsubstanzen zuge-

ordnet). Weitere Trennungsversuche durch Kristallisation aus Pentan führten zu keinem definierten Produkt.

Massenspektrum von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)\text{NHBu}^t]_2$: 70 eV, Raumtemp.

m/e	I (%)	Zuordnung
374	7,3	$\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_4(\text{NHBu}^t)_2$
373	34,4	" -H
330	58,3	$\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_3(\text{NHBu}^t)_2$
329	65,6	" -H
314	41,1	" -H -Me
287	32,8	$\text{Al}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{NHBu}^t)_2\text{H}$
286	100,0	" -H
285	32,8	" -2 H
271	18,2	" -Me
243	25,0	$\text{Al}_2(\text{NMe}_2)(\text{NHBu}^t)_2\text{H}$
242	14,1	" -H
241	18,2	" -2 H
229	11,5	
228	16,7	" -Me
186	10,9	" -CMe ₃
185	15,1	" -H -CMe ₃
141	17,2	
58	62,0	H CMe ₃
45	44,3	H NMe ₂
44	55,7	NMe ₂
43	14,6	
42	27,1	
41	19,8	
28	28,1	H ₂ C=CH ₂

Versuch 24: Umsetzung von $(\text{AlH}_2\text{NPr}^i_2)_2$ mit Bu^tNH_2

Zu 50,0 ml (31,6 mMol) $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ in Toluol wurden 4,43 ml Pr^i_2NH (3,20 g; 31,6 mMol) pipettiert. Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur war die Gasentwicklung beendet.

Zu der auf diese Weise dargestellten Lösung von $(\text{AlH}_2\text{NPr}^i_2)_2$ in Toluol wurden 3,31 ml Bu^tNH_2 (2,31 g; 31,6 mMol) pipettiert. Während 3 h bei Raumtemperatur wurde jedoch nur schwache H_2 -Entwicklung beobachtet. Je 10,0 ml der Reaktionsmischung wurden in 2 Bombenrohren eingeschlossen. Das erste wurde 3 Tage auf 150°C erhitzt. Die Reaktionslösung war danach noch hydridhaltig.

Das zweite Bombenrohr wurde 8 h auf 240°C erhitzt. Nach dem Öffnen erwies sich auch diese Mischung noch als hydridhaltig. Die bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile wurden abgezogen, der feste Rückstand im Vakuum getrocknet. Er wurde durch das ^1H -NMR- und IR-Spektrum als $(\text{AlHNBu}^t)_4$ identifiziert. $\delta^1\text{H}$: 1,53 ppm ; $((\text{AlHNBu}^t)_4)$: $\delta^1\text{H}$: 1,32 ppm
Ausbeute: 0,58 g (93 %).

Versuch 25: Darstellung von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$

19,80 mMol AlH_2NMe_2 in 25,0 ml Toluol und 19,80 mMol Me_2NH wurden zu $\text{AlH}(\text{NMe}_2)_2$ umgesetzt. Zu diesem Aminoalan kondensierte man 2,0 ml Bu^tNH_2 (1,40 g; 19,1 mMol). Im Verlauf von 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur entwickelten sich 17,85 mMol H_2 (93 %). Zugleich bildete sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert, mit Pentan gewaschen und der Sublimation unterworfen wurde (Badtemperatur: 100°C). Ausbeute 5,04 g $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ (71 %). Das Produkt wurde durch sein ^1H -NMR- und IR-Spektrum identifiziert.

$\delta^1\text{H}$: 1,18 ppm (9) ($-\text{CMe}_3$)
2,70 ppm (12) ($-\text{NMe}_2$)

Versuch 26: Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit Me_2NH

2,75 g $(\text{AlHNBu}^t)_4$ (6,94 mMol) in 20 ml Benzol wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs mit 27,76 mMol Me_2NH vereinigt. Erst bei Raumtemperatur setzte langsame H_2 -Entwicklung ein, gleichzeitig trübte sich die Lösung. Nach 20 h hatten sich 7,10 mMol H_2 (25,6 %) entwickelt. Nach weiteren 24 h bei 60°C steigerte sich der Umsatz auf insgesamt 11,81 mMol (42,53 %). Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, aus 12 ml Benzol umkristallisiert und schließlich der Sublimation unterworfen.

1. Fraktion: 80-90°C/HV 0,45 g

2. Fraktion: 120-130°C/HV 1,41 g

Analyse der 2. Fraktion:

Gef. C 44,75; H 10,18; Al 14,69; N 20,61

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der 1. Fraktion zeigte die Anwesenheit von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ neben

$[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ an:

$\delta^1\text{H}$: 1,19 ppm (1,5) (-CMe₃ von $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$)
1,33 ppm (16,0) (-CMe₃ von $(\text{AlHNBu}^t)_4$)
2,71 ppm (2,0) (-NMe₂)

Auf Grund der Signalintensitäten beträgt das Molverhältnis $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2/(\text{AlHNBu}^t)_4$ wie 1:5,6.

Das Spektrum der 2. Fraktion weist die gleichen Signale mit veränderten relativen Intensitäten auf. Nach Umkristallisation aus Benzol wurde ^1H -NMR-spektroskopisch reines $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ erhalten:

$\delta^1\text{H}$: 1,18 ppm (9)
2,69 ppm (12)

Versuch 27: Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit HgCl_2

1,825 g $(\text{AlHNBu}^t)_4$ (4,61 mmol) in 20,0 ml Benzol wurden eingefroren und mit 2,579 g HgCl_2 (9,50 mmol) versetzt.

Die H_2 -Entwicklung konnte wegen eines apparativen Defekts nicht bestimmt werden. Nach 15 h Rühren bei Raumtemperatur wurde vom gebildeten Hg abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand sublimiert.

1. Fraktion: 70-80°C/HV 0,80 g

2. Fraktion: 80-90°C/HV 0,85 g

$C_{16}H_{36}Al_4Cl_4N_4$ (534,23)

Ber. C 35,97; H 6,79; Al 20,20; Cl 26,55; N 10,48

1. Fr. C 31,52; H 6,46; Al 19,28; Cl 26,52; N 9,72

2. Fr. C 33,21; H 7,22; Al 19,33; Cl 26,45; N 10,76

Im IR-Spektrum der ersten Fraktion zeigen sich wenig intensive Banden bei 3240, 3200 und 3170 cm^{-1} (NH-Bereich), sowie bei 1931 und 1880 cm^{-1} (AlH-Bereich).

Im Spektrum der 2. Fraktion werden die Absorptionen im NH-Bereich nicht mehr beobachtet. Im übrigen sind beide Spektren identisch mit dem des reinen $(AlClNBu^t)_4$ (siehe Tab. 20)

δ^1H :	1. Fraktion	2. Fraktion	Zuordnung
1,37 ppm	(2,8)	(2,8)	$\swarrow$ $HCl_3(AlNBu^t)_4$ $(AlClNBu^t)_4$
1,44 ppm	(2,1)	(3,9)	
1,47 ppm	(1,0)	(1,0)	

Massenspektrum (2. Fraktion): 70 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
517	50,5	4 Cl	$(AlClNBu^t)_4$ -Me
484	11,9	3 Cl	
483	64,4	3 Cl	$HCl_3(AlNBu^t)_4$ -Me
461	4,5	4 Cl	$(AlClNBu^t)_4$ -Me $-H_2C=CM_e_2$
450	5,0	2 Cl	
449	13,6	2 Cl	$H_2Cl_2(AlNBu^t)_4$
445	4,2	4 Cl	461 -H -Me
427	2,5	3 Cl	$HCl_3(AlNBu^t)_4$ -Me $-H_2C=CM_e_2$
411	4,6	3 Cl	427 -H -Me
349	5,2	2 Cl	
251	6,3	2 Cl	$(AlClNBu^t)_2$ -Me

Massenspektrum der 2. Fraktion (Fortsetzung):

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
57	100,0	0 Cl	CMe_3
56	25,2	0 Cl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$
42	20,6	0 Cl	
41	40,2	0 Cl	
36	38,0	1 Cl	HCl
29	8,7	0 Cl	
28	8,0	0 Cl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Massenspektrum (2. Fraktion): 20 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
517	75,5	4 Cl	$(\text{AlClNBu}^t)_4$ -Me
483	100,0	3 Cl	$\text{HCl}_3(\text{AlNBu}^t)_4$ -Me
449	15,2	2 Cl	$\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{AlNBu}^t)_4$ -Me

Versuch 28: Darstellung von $(\text{AlHClNBu}^t)_2$

Zu einer eingefrorenen Lösung von 1,833 g AlH_2NBu^t (18,12 mmol) in 25,0 ml Toluol wurden 2,460 g HgCl_2 (9,06 mmol) hinzugefügt. Während 2 h Rühren bei Raumtemperatur entwickelten sich 9,06 mmol H_2 (100,0 %). Gebildetes Hg wurde abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde getrocknet. Ausbeute: 4,01 g (80 %).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ (277,55)

Ber. C 35,44; H 8,18; Al 19,90; Cl 26,15; N 10,33

Gef. C 33,75; H 7,19; Al 19,75; Cl 25,95; N 10,23

IR (in cm^{-1}): 3210 m, 3190 m, 3175 w, 1910 st,
1896 st, 1885 Sch, 1840 w, 1400 m,
1370 st, 1350 st, 1225 m, 1195 st,
1185 Sch, 1170 st, 1035 w, 1020 w,

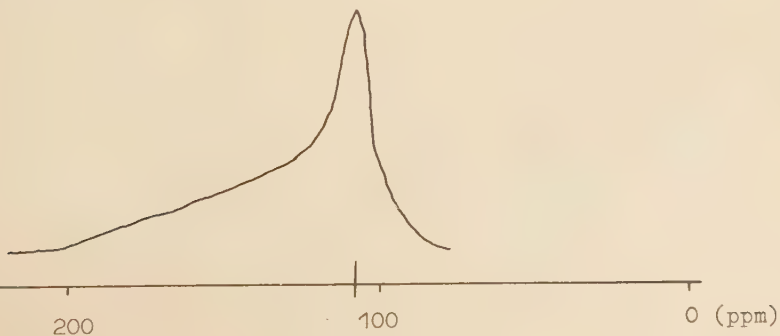
IR (in cm^{-1}): 910 st, 760 st, 690 m, 645 st, 625 st,
Fortsetzung 580 m, 520 m, 500 st, 460 st, 400 w,
385 w, 325 w.

Abb. 40 IR-Spektrum (AlH-Bereich) von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$



$\delta^1\text{H}$: 1,10 ppm ($-\text{CMe}_3$)
 $\delta^{27}\text{Al}$: 107,7 ppm (siehe Abb. 41)

Abb. 41 ^{27}Al -NMR-Spektrum von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$



Versuch 29: Darstellung von $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$

1,506 g $\text{AlH}_2\text{NHBu}^t$ (14,90 mmol) wurden in 10 ml Benzol gelöst. Zu der eingefrorenen Lösung wurden 4,043 g HgCl_2 (14,89 mmol) gegeben. Nach beendeter H_2 -Entwicklung wurde das Hg abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand sublimierte bei 80°C Badtemperatur im HV.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Al}_2\text{Cl}_4\text{N}_2$ (339,44)

Ber. C 28,26; H 5,93; Al 15,87; Cl 41,71; N 8,24

Gef. C 27,44; H 5,93; Al 15,99; Cl 40,86; N 8,03

Molmasse: 338 (massenspektrometrisch)

IR (in cm^{-1}): 3175 st, 1560 m, 1400 m, 1380 st, 1370 Sch,
1355 st, 1305 w, 1240 m 1190 st, 1180 Sch,
1040 m, 1020 w, 930 st, 920 st, 900 st,
760 st, 640 st, 620 st, 525 st, 490 m,
460 st, 390 m, 340 st

$\delta^1\text{H}$: 1,10 ppm ($-\text{CMe}_3$)

$\delta^{14}\text{N}$: -299 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 106,9 ppm $\Delta h_{1/2}$: 175 Hz

Massenspektrum: 70 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
322	100,0	4 Cl	$(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$ -H -Me
266	72,1	4 Cl	322 -H ₂ C=Me ₂
230	2,6	3 Cl	266 -H -Cl
191	2,6	2 Cl	
169	8,0	2 Cl	$\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t$
154	9,6	2 Cl	" -Me
135	12,5	1 Cl	
134	6,1	1 Cl	" -Cl

Massenspektrum von $(\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t)_2$ (Fortsetzung):

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
118	6,7	1 Cl	$\text{AlCl}_2\text{NHBu}^t$ -H -Me -Cl
106	2,9	0 Cl	
71	2,9	0 Cl	NCMe_3
58	16,7	0 Cl	HClMe_3
57	61,2	0 Cl	CMe_3
56	32,1	0 Cl	$\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}_2$
42	38,1	0 Cl	
41	43,9	0 Cl	
36	8,0	1 Cl	HCl
28	28,5		$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
27	17,3		

Der Übergang $322^+ \rightarrow 266^+ + 56$ ist durch einen metastabilen Peak gesichert.

Versuch 30: Pyrolyse von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$

1,218 g $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ (9,02 mmol) wurden in einem Bombenrohr 48 h auf 200°C erhitzt und das Pyrolysat bei 150°C im HV der Sublimation unterworfen. Ausbeute an $(\text{AlClNbu}^t)_4$: 1,00 g (84 %). Fp. 270°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{N}_4$ (534,23)

Ber. Al 20,20;

Gef. Al 20,31

IR-Spektrum siehe Tab. 20

$\delta^1\text{H}$: 1,43 ppm ($-\text{CMe}_3$)

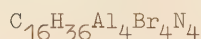
$\delta^{14}\text{N}$: -394 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 112,5 ppm $\Delta h_{1/2}$: 470 Hz

In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß die für die Pyrolyse von $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ ausreichenden Bedingungen (110°C, 72 h) für das Abreagieren von $(\text{AlHClNHBu}^t)_2$ nicht genügen.

Versuch 31: Umsetzung von $(\text{AlHNBu}^t)_4$ mit HgBr_2

Eine Lösung von 1,212 g $(\text{AlHNBu}^t)_4$ in 20,0 ml Toluol (3,06 mMol) wurde bei Raumtemperatur im Verlauf von 2 h mit 2,206 g HgBr_2 (6,12 mMol) versetzt. Nach Zugabe der gesamten Menge wurde die Mischung 14 h auf 60°C unter Rühren erwärmt. Nach dieser Zeit hatten sich 6,04 mMol H_2 (98,7 %) gebildet. Vom abgeschiedenen Hg wurde abgetrennt, das Lösungsmittel wurde entfernt. Der feste Rückstand sublimierte bei 140-150°C Badtemperatur im HV. Ausbeute: 1,70 g $(\text{AlBrNBu}^t)_4$ (78 %).



Ber. C 26,99; H 5,09; Al 15,19; Br 44,89; N 7,87

Gef. C 23,14; H 4,77; Al 15,16; Br 43,52; N 7,41

Molmasse: 708 (massenspektrometrisch)

IR-Spektrum siehe Tab. 20

$\delta^1\text{H}$: 1,43 ppm (3) $\nearrow \text{HBr}_3(\text{AlNBu}^t)_4$
 1,51 ppm (8) $\nearrow (\text{AlBrNBu}^t)_4$
 1,54 ppm (1)

$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}\text{Al}$: 115,1 ppm $\Delta h_{1/2}$: 71 Hz

Massenspektrum: 70 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung	
693	100,0	4 Br	$(\text{AlBrNBu}^t)_4$	-Me
647	4,0	4 Br		
637	8,8	4 Br	"	-Me $-\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}$
621	8,9	4 Br	637	-H -Me
615	21,2	3 Br	$\text{HBr}_3(\text{AlNBu}^t)_4$	-Me

Massenspektrum von Versuch 31 (Fortsetzung):

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
437	2,2	2 Br	
339	4,7	2 Br	(AlBrNBu ^t) ₂ -Me
80	22,9	1 Br	HBr
79	12,5	1 Br	Br
57	13,7		CMe ₃
56	10,2		H ₂ C=CMe ₂
42	6,6		
41	8,5		
28	9,1		H ₂ C=CH ₂

Massenspektrum: 20 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung
693	100,0	4 Br	(AlBrNBu ^t) ₄ -Me
647	4,3	4 Br	" -Me -H ₂ C=CMe ₂
615	28,0	3 Br	HBr ₃ (AlNBu ^t) ₄ -Me
79	9,0	1 Br	Br
57	7,6		CMe ₃

Versuch 32: Umsetzung von (AlHNBu^t)₄ mit HgJ₂

2,748 g (AlHNBu^t)₄ (6,94 mMol) in 20,0 ml Benzol wurden eingefroren und mit 12,609 g HgJ₂ (27,75 mMol) versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur hatten sich 8,08 mMol H₂ (58,2 %) entwickelt. Der Bodenkörper bestand zum großen Teil aus grünem (HgJ)₂.

Die fraktionierte Sublimation lieferte:

1. Fraktion: 110-120°C/HV 2,32 g
2. Fraktion: 150-170°C/HV 1,62 g
3. Fraktion: 180-190°C/HV 0,21 g

$C_{16}H_{38}Al_4J_2N_4$ (648,24)

Ber. C 29,65; H 5,91; Al 16,65; J 39,15; N 8,64

1. Fr. C 26,64; H 5,18; Al 17,23; J 35,27; N 8,04

$C_{16}H_{37}Al_4J_3N_4$ (774,14)

Ber. C 24,82; H 4,29; Al 13,94; J 49,18; N 7,23

2. Fr. C 24,47; H 4,86; Al 15,23; J 41,00; N 7,34

IR-Spektrum siehe Tab. 20

δ^1H :	1.Fr.	2. Fr.	3. Fr.	Zuordnung
1,41 ppm	(5)	(1)	(1)	 $H_2J_2(AlNBu^t)_4$
1,49 ppm	(3)	(3)	(1)	
1,54 ppm	(5)	(1)	(1)	
1,66 ppm	(1)	(1)	(1)	

$\delta^{14}N$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}Al$: 104,7 ppm $\Delta h_{1/2}$: 29 Hz

Massenspektrum (2. Fraktion): 70 eV, 90°C

m/e	I (%)	Zuordnung	
759	23,8	$HJ_3(AlNBu^t)_4$	-Me
688	12,3	"	-Me -CMe ₃
633	13,6	$H_2J_2(AlNBu^t)_4$	-Me
576	5,0	"	-Me -CMe ₃
561	10,4	"	-2 Me -CMe ₃
435	8,4	$J_2(AlNBu^t)_2$	-Me
394	5,0		
309	11,5	$HJ(AlNBu^t)_2$	-Me
128	7,3	HJ	
127	4,6	J	
57	43,1	CMe ₃	
56	100,0	$H_2C=CMe_2$	
41	43,1		
29	46,0	NH=CH ₂	
27	40,0	Al	

Tab. 20 IR-Spektren von halogensubstituierten
t-Butyliminoalanen (in cm^{-1})

$(\text{AlClNBu}^t)_4$	$(\text{AlBrNBu}^t)_4$	$\text{H}_2\text{J}_2(\text{AlNBu}^t)_4$ + $\text{HJ}_3(\text{AlNBu}^t)_4$
		<u>1910 st</u>
	<u>1880 m</u>	<u>1875 st</u>
1392 st	1392 st	1392 st
1368 st	1368 st	1362 st
1230 st	1230 st	1230 st
1190 st	1190 st	1180 st
1175 Sch	1175 Sch	
1030 m	1030 m	1030 m
985 st, br	985 st, br	985 st, br
932 w	932 w	
910 w	910 w	910 w
785 st	785 st	785 st
768 w	768 w	
685 st, br	685 st, br	685 st, br
	<u>600 w</u>	<u>580 m</u>
	<u>560 w</u>	<u>550 m</u>
	<u>510 w</u>	<u>504 m</u>
<u>510 st</u>	<u>480 st</u>	<u>450 st</u>
<u>418 m</u>	<u>418 m</u>	<u>406 w</u>
		<u>400 w</u>
<u>359 st</u>	<u>355 st</u>	<u>328 st</u>
		<u>318 m</u>

Von Halogen oder Hydridwasserstoff abhängige Banden
sind unterstrichen.

Versuch 33: Umsetzung von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ mit Bu^tNH_2 im
Molverhältnis 1:1,25

10,16 g $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ wurden in 200 ml Toluol gelöst, die Lösung wurde auf -80°C gekühlt. Dazu wurden 15,0 ml Bu^tNH_2 (10,47 g; 143 mmol) pipettiert. Nachdem die Gasentwicklung bei Raumtemperatur beendet war, wurde die Reaktionsmischung 10 h unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der feste Rückstand sublimierte fast restlos bei $100-120^\circ\text{C}$ Badtemperatur im HV. Im ^1H -NMR-Spektrum des Sublimats wurde das Signal des $(\text{AlHNBu}^t)_4$ gefunden ($\delta^1\text{H}$: 1,32 ppm). Daneben waren die Signale einer weiteren Verbindung zu sehen, die später als $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ identifiziert wurde (^1H -NMR-Signale siehe unten). Bei dem Versuch, die Mischung durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol zu trennen, erwies sich $(\text{AlHNBu}^t)_4$ als etwas schwerer löslich. Jedoch war der Löslichkeitsunterschied beider Substanzen nicht groß. Die Mutterlauge der 5. Fraktion wies das in Abb. 41 gezeigte Spektrum auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 0,61 g nahezu reines $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ als fester Rückstand zurück.

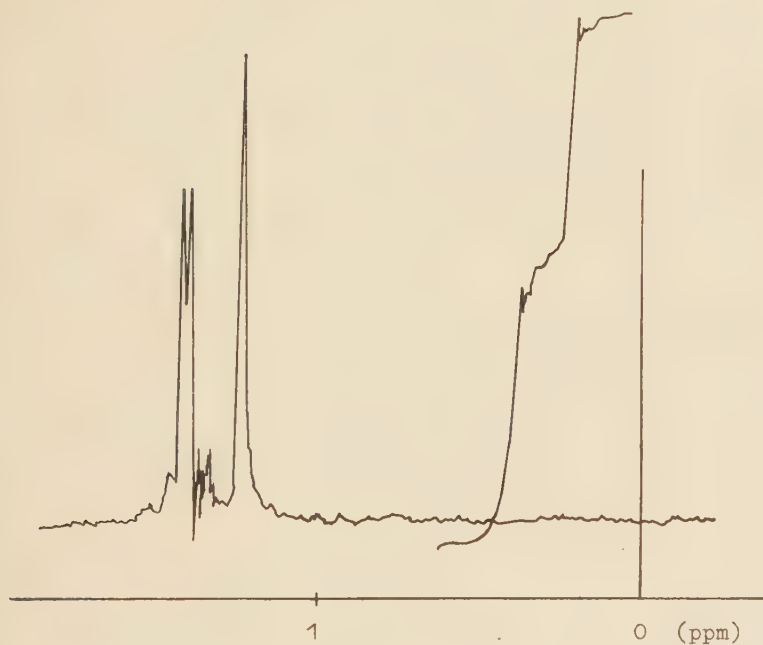
$\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{Al}_3\text{N}_4$ (370,47)

Ber. C 51,87; H 11,16; Al 21,85; N 15,12

Gef. C 45,60; H 10,32; Al 20,98; N 14,83

Molmasse: 370 (massenspektrometrisch)

Abb. 42 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$



IR (in cm^{-1} ; nach Abzug der Banden von $(\text{AlHNBu}^t)_4$):

3265 w, 1830 st, 1785 m, 1395 w, 1370 m,
1205 st, 1160 m, 1070 st, 1010 st, 935 st,
915 st, 875 m, 865 m, 840 m, 820 m, 810 m,
795 w, 760 st, 700 w, 660 m, br, 620 m

$\delta^1\text{H}$: 1,21 ppm (2)

1,37 ppm (1)

1,40 ppm (1)

$\delta^{14}\text{N}$: Signal zu breit für eindeutige Bestimmung

$\delta^{27}\text{Al}$: 136 ppm $\Delta h_{1/2}$: 1720 Hz

Massenspektrum: 20 eV, Raumtemperatur

m/e	I (%)	Zuordnung
511	3,2	$\text{Al}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_4$
496	59,6	" -Me
440	1,4	$\text{Al}_3\text{H}(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_3$
425	34,6	" -Me
381	62,1	$(\text{AlHNBu}^t)_4$ -Me
370	23,6	$\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$
355	78,6	" -Me
354	100,0	" -H -Me

$\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ ist stabil bis 200°C. Nach 12-stündigem Erhitzen zeigte das Protonenspektrum keine Veränderungen. Im Gemisch mit $(\text{AlHNBu}^t)_4$ ist es in Pentan in der Kälte die etwas schlechter lösliche Substanz (umgekehrt wie beim Benzol!).

Versuch 34: Darstellung von $(\text{AlHNBu}^i)_6$

1,54 g (40,6 mMol) LiAlH_4 in 50,0 ml Diäthyläther wurden eingefroren und mit 3,52 g $[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{Cl}$ (36,8 mMol) versetzt. Die Mischung entwickelte beim allmählichen Auftauen H_2 ; LiCl schied sich ab. Dieses wurde abfiltriert, und nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand auf 100–110°C Badtemperatur im HV erhitzt. Eine geringe Menge einer bei 80°C sublimierenden Vorfraktion wurde abgetrennt. Auf Grund des ^1H -NMR- und IR-Spektrums handelt es sich um $(\text{AlH}_2\text{NPr}^i_2)_2$, das vermutlich von einer geringen Verunreinigung des $[\text{Pr}^i\text{NH}_3]\text{Cl}$ mit $[\text{Pr}^i_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ herrührt. Das bei 100–110°C übergegangene Sublimat wurde zweimal

aus Benzol umkristallisiert, wobei beim zweiten Mal nur die erste Kristallfraktion für die weiteren Untersuchungen verwendet wurde. Ausbeute: 1,10 g $(\text{AlHNPr}^i)_6$ (35,1 %). Fp. 250°C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Al}_6\text{N}_6$ (510,52)

Ber. C 42,35; H 9,48; Al 31,71; N 14,46

Gef. C 41,46; H 8,72; Al 31,38; N 14,73

Molmasse: 510 (massenspektrometrisch)

IR (in cm^{-1}): 1865 Sch, 1845 st, 1380 st, 1330 m, 1160 st, 1130 st, 1115 st, 970 st, 950 st, 840 st, 830 st, 740 st, br, 705 w, 670 st, br, 530 w, 480 w, 440 m, 330 m.

$\delta^1\text{H}$: 1,39 ppm (6) Dublett J: 6,5 Hz

3,62 ppm (1) Septett J: 6,5 Hz

$\delta^{14}\text{N}$: -313 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 123 ppm $\Delta h_{1/2}$: 2200 Hz

Massenspektrum: 30 eV, 53°C

m/e	I (%)	Zuordnung
510	4,1	$(\text{AlHNPr}^i)_6$
495	100,0	" -Me

Es erscheinen mit geringer Intensität:

699	$(\text{AlClNPr}^i)_6$	-Me
665	$\text{HCl}_5(\text{AlNPr}^i)_6$	-Me
631	$\text{H}_2\text{Cl}_4(\text{AlNPr}^i)_6$	-Me
597	$\text{H}_3\text{Cl}_3(\text{AlNPr}^i)_6$	-Me
563	$\text{H}_4\text{Cl}_2(\text{AlNPr}^i)_6$	-Me
529	$\text{H}_5\text{Cl}(\text{AlNPr}^i)_6$	-Me

Versuch 35: Umsetzung von $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$ mit HgCl_2
und HgBr_2

a) HgCl_2 : 1,042 g $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$ (2,04 mMol) wurden in 20,0 ml Toluol gelöst. Zu der auf 60°C erwärmten Lösung wurden im Verlauf von 4 h 1,664 g HgCl_2 (6,13 mMol) zugegeben. 4,78 mMol H_2 wurden dabei frei (78,0 %). Nach dem Abtrennen des Hg wurde die Lösung auf ca. 4 ml eingengenzt. Bei -25°C schieden sich Kristalle ab, die durch Filtration isoliert wurden. Sie wurden als $(\text{AlCl}_2\text{NHP}^{\text{i}})_n$ identifiziert. Ausbeute: 0,19 g (10 %).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlCl}_2\text{N}$ (155,99)

Ber. Al 17,30; Cl 22,73

Gef. Al 17,51; Cl 22,32

IR (in cm^{-1}): 3215 st, 1570 w, 1391 st, 1378 st 1287 w,
1152 m, 1138 st, 1095 Sch, 1087 st, 1071 st,
941 st, 904 st, 890 st, 829 st, 650 Sch,
640 st, 629 st, 614 m, 570 st, 550 st,
508 m, 441 st, 360 st, 320 m

$\delta^1\text{H}$: 0,79 ppm (6) Dublett J: 6,5 Hz ($-\text{CHMe}_2$)
3,33 ppm (1) Septett J: 6,5 Hz ($-\text{CHMe}_2$)

Vom Filtrat (siehe oben) wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der halb feste Rückstand (0,95 g) war hydridhaltig. Kristallisationsversuche aus Pentan/Toluol waren nicht erfolgreich.

Analyse: Al 25,03; Cl 29,25

^1H -NMR-Spektrum: breites, unstrukturiertes Signal
von 0,80 bis 1,40 ppm ($-\text{CHMe}_2$)

b) HgBr_2 : 0,871 g (AlHNPr^i)₆ (1,71 mMol) wurden in 10,0 ml Benzol gelöst. Nachdem die Lösung eingefroren worden war, wurden 1,844 g HgBr_2 (5,12 mM l) zugegeben. Die Reaktion setzte bei schmelzender Lösung langsam ein und wurde nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur durch einstündiges Rückflußkochen vervollständigt. Die unlöslichen Bestandteile wurden abgetrennt, das Filtrat auf ca. 3 ml eingeeengt. Dabei begann ein Feststoff auszufallen, der durch Erwärmen auf 70°C wieder in Lösung gebracht wurde. Beim langsamen Erkalten fiel ein kristallines Festprodukt an: 0,30 g ($\text{AlBr}_2\text{NHPr}^i$)_n (12 %).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{AlBr}_2\text{N}$ (244,90)

Ber. Al 12,92; Br 76,52

Gef. Al 13,12; Br 75,57

IR (in cm^{-1}): 3205 st, 1561 w, 1391 st, 1378 st, 1280 w,
1158 m, 1138 st, 1092 st, 1085 Sch, 1071 st,
941 st, 904 st, 824 st, 730 m, br, 650 m,
636 st, 614 m, 501 st, 460 st, 440 Sch,
380 st, 348 m

$\delta^1\text{H}$: 0,83 ppm (6) Dublett J: 6,5 Hz

3,34 ppm (1) Septett J: 6,5 Hz

$\delta^{27}\text{Al}$: 112,1 ppm $\Delta h_{1/2}$: 148 Hz

$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering

Versuch 36: Darstellung von $(\text{AlClNPr}^i)_4$

Aus 25,0 ml einer 0,613 m $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ -Lösung in Toluol (15,33 mMol) wurde durch Reaktion mit 2,080 g HgCl_2 (7,66 mMol) eine $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{NEt}_3$ -Lösung dargestellt. 20,0 ml dieser Lösung (12,26 mMol) wurden in einem Bombenrohr eingefroren und mit 1,05 ml Pr^iNH_2 (725 mg; 12,3 mMol) versetzt. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohrs wurde die Mischung 12 h auf 240°C erhitzt. Dabei trat teilweise Zersetzung ein (Braunfärbung der Lösung, Al-Abscheidung).

Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand zweimal bei 200°C Badtemperatur der HV-Sublimation unterzogen und anschließend aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 0,52 g (35,5 %).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Al}_4\text{Cl}_4\text{N}_4$ (478,12)

Ber. C 30,15; H 5,90; Al 22,57; Cl 29,66; N 11,72

Gef. C 27,87; H 6,20; Al 22,80; Cl 29,13; N 10,90

Molmasse: 476 (massenspektrometrisch)

IR (in cm^{-1}): 1370 st, 1338 st, 1332 m, 1160 st, 1130 st,
1002 st, 960 w, 940 w, 925 w, 835 m, 810 w,
728 m, 685 st, 665 m, 625 w, 570 w, 534 w,
500 w, 460 w, 366 w, 320 w.

$\delta^1\text{H}$: 1,23 ppm (6) Dublett J: 6,5 Hz

3,09 ppm (1) Septett J: 6,5 Hz

$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}\text{Al}$: 113 ppm $\Delta h_{1/2}$: 1050 Hz

Massenspektrum: 70 eV, 71°C

m/e	I (%)	Isotopenmuster	Zuordnung	
461	100,0	4 Cl	$(AlClNPr^i)_4$	-Me
363	3,5	2 Cl		
237	2,5	2 Cl		
223	3,0	2 Cl	$(AlClNPr^i)_2$	-Me
44	2,0	0 Cl	C_3H_8	
43	3,5	0 Cl	C_3H_7	
27	3,0			

Versuch 37: Darstellung von $(\text{AlHNet})_8$

a) 14,8 g LiAlH_4 (390 mmol) wurden mit 25,9 g (320 mmol) $[\text{EtNH}_2]\text{Cl}$ in 200 ml Benzol vereinigt und 48 h auf 50°C erwärmt. Die ungelösten Bestandteile wurden abfiltriert. Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand wurde auf 180°C Badtemperatur im HV erhitzt. Dabei sublimierten 3,62 g $(\text{AlHNet})_8$ (16%). Fp. 193°C . Die Verbindung ist sehr gut in Benzol und Pentan löslich. Durch wiederholte Sublimation konnten die etwas leichter flüchtigen chlorierten Produkte teilweise abgetrennt werden. Bezüglich des Sublimationsrückstands: siehe S. 196.

$\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{Al}_8\text{N}_8$ (568,46)

Ber. C 33,81; H 8,51; Al 37,97; N 18,86

Gef. C 31,50; H 7,98; Al 36,74; N 19,71; Cl 1,69

Molmasse: 568 (massenspektroskopisch)

IR (in cm^{-1}): 1855 st, 1820 st, 1355 w, 1292 w, 1133 st,
1085 st, 1060 st, 1042 st, 1010 st, 900 Sch,
895 st, 850 st, 805 st, 750 st, 720 st,
680 m, 650 m, 610 m, 570 w, 520 w, 465 w,
380 m.

$\delta^1\text{H}$: 1,29 ppm (3) Triplett	J: 6,5 Hz
1,38 ppm (3) Triplett	J: 7,5 Hz
3,10 ppm (2) Quartett	J: 6,5 Hz
3,22 ppm (2) Quartett	J: 7,5 Hz

$\delta^{14}\text{N}$: -333 ppm

$\delta^{27}\text{Al}$: 158 ppm $\Delta h_{1/2}$: 2070 Hz

Massenspektrum: 70 eV, 86°C

m/e	I (%)	Zuordnung
568	36,8	(AlHNEt) ₈
567	100,0	" -H
566	82,5	" -2H
539	12,3	" -Et
538	12,3	" -Et -H
537	43,9	" -Et -2H
496	15,8	(AlHNEt) ₇ -H
466	14,0	" -2H -Et
425	22,8	(AlHNEt) ₆ -H
411	10,5	" -Me
395	12,3	" -2H -Et
354	24,6	(AlHNEt) ₅ -H
340	10,5	" -Me
324	22,8	" -2H -Et
283	61,4	(AlHNEt) ₄ -H
269	24,6	" -Me
268	15,8	" -H -Me
212	17,5	(AlHNEt) ₃ -H
197	61,4	" -H -Me
141	33,3	(AlHNEt) ₂ -H
43	19,3	NEt

Mit geringer Intensität erscheinen:

704	4 Cl	H ₄ Cl ₄ (AlNEt) ₈
670	3 Cl	H ₅ Cl ₃ (AlNEt) ₈
636	2 Cl	H ₆ Cl ₂ (AlNEt) ₈
602	1 Cl	H ₇ Cl(AlNEt) ₈

Massenspektrum: 15 eV, 86°C

m/e	I (%)	Zuordnung
568	40,2	(AlHNEt) ₈
567	100,0	" -H
566	50,3	" -2H

Aufarbeitung des Sublimationsrückstands:

Durch Extraktion des nichtflüchtigen Anteils des Reaktionsproduktes mit 70 ml siedenden Benzols wurde ein kristallines Produkt gewonnen, das durch dreimalige Umkristallisation aus Benzol gereinigt wurde. Ausbeute: 1,83 g (8 %).

Gef. C 32,13; H 7,88; Al 37,55; N 18,55

Das Produkt war praktisch chloridfrei.

IR: AlH-Valenzschwingungen bei 1870, 1825 und 1805 cm^{-1} .

$\delta^1\text{H}$: 1,22 ppm (3) Triplett	J: 6,5 Hz
1,37 ppm (6) Triplett	J: 7,0 Hz
1,56 ppm (6) Triplett	J: 7,5 Hz
3,01 ppm (2) Quartett	J: 6,5 Hz
3,16 ppm (4) Quartett	J: 7,0 Hz
3,43 ppm (4) Quartett	J: 7,5 Hz

$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering für Messung

$\delta^{27}\text{Al}$: 164 ppm $\Delta h_{1/2}$: 2060 Hz

Massenspektrum: 70 eV, 150°C

m/e	I (%)	Zuordnung	
1075	7	(AlHNEt) ₁₆	-3 H -2 Et
1032	60	(AlHNEt) ₁₅	-4 H -Et
1027	7		
1004	2	"	-3 H -2 Et
573	24		
539	68	(AlHNEt) ₈	-Et
538	30	"	-H -Et
496	41	(AlHNEt) ₇	-H
425	23	(AlHNEt) ₆	-H
71	6	(AlHNEt)	
57	11		
44	64		
29	100		

b) Die Reaktion wurde durchgeführt, wie unter a) beschrieben. Jedoch wurde die Lösungsmittelmenge auf 120 ml reduziert. Ausbeute: 1,10 g $(\text{AlHNEt})_8$ (5 %). Das IR- und ^1H -NMR-Spektrum waren identisch mit denen der in a) erhaltenen Verbindung.

Aus dem Sublimationsrückstand konnte mit 100 ml Benzol eine kristalline Substanz isoliert werden, die durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wurde. Sie wurde als $[(\text{AlHNEt})_6(\text{AlH}_2\text{NHet})_2]$ erkannt. Ausbeute: 3,79 g (16,6 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{52}\text{Al}_8\text{N}_8$ (572,50)

Ber. C 33,57; H 9,16; Al 37,70; N 19,57

Gef. C 30,87; H 7,47; Al 36,89; N 18,15

Molmasse: 572 (massenspektrometrisch)

IR (cm^{-1}): 3195 m, 1849 st, 1828 st, 1800 st, 1260 w,
1138 st, 1088 st, 1061 st, 1030 Sch, 1014 st,
940 st, 865 st, 746 st (Ende des Spektrums)

$\delta^1\text{H}$: 1,01 ppm	(3)	Triplett	J: 7,0 Hz
1,47 ppm	(3)	"	J: 6,5 Hz
1,56 ppm	(3)	"	J: 7,0 Hz
1,64 ppm	(3)	"	J: 7,3 Hz
2,79 ppm	(2)	Quartett	J: 7,0 Hz
3,14 ppm	(2)	"	J: 6,5 Hz
3,36 ppm	(2)	"	J: 7,3 Hz

Die Lage des 4. Quartetts konnte nicht genau festgelegt werden (s. auch Abb. 20)

Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnten kein ^{14}N - und ^{27}Al -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Massenspektrum: 70 eV, 116°C

m/e	I (%)	Zuordnung	
572	17,9	(AlHNEt) ₆ (AlH ₂ NHEt) ₂	
571	79,7		
570	100,0		
569	9,3		
568	13,9		
567	29,4		
566	21,9		
542	10,0	"	-H -Et
541	39,9		
540	8,4		
539	10,6		
538	4,2		
537	12,6		
499	21,5	"	-AlH ₂ NHEt
498	98,5		
497	56,9		
496	15,4		
427	17,3	499	-AlHNHEt
425	27,0		
356	11,3	427	-AlHNEt
354	40,5		
285	18,4	356	-AlHNEt
283	56,6		
214	11,0	285	-AlHNEt
212	23,6		
143	14,4	214	-AlHNEt
141	21,9		
72	12,6	AlHNHEt	
70	9,3	AlNEt	
30	13,3	C ₂ H ₆	
29	14,4	C ₂ H ₅	

Versuch 38: Umsetzung von $(\text{AlHNet})_8$ mit 2 HgCl_2

1,217 g $(\text{AlHNet})_8$ (2,14 mMol) wurden in 10 ml Benzol gelöst. Nachdem die Lösung eingefroren war, wurden 1,166 g HgCl_2 (4,29 mMol) hinzugefügt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur hatten sich 4,27 mMol H_2 entwickelt (99,4 %). Nach dem Abtrennen des Hg wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt sublimierte langsam bei 220°C Badtemperatur im HV. Ausbeute: 0,55 g.

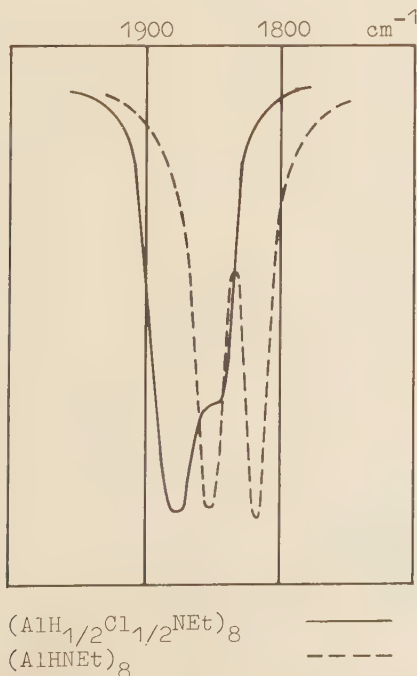
$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{Al}_8\text{Cl}_4\text{N}_8$ (706,25)

Ber. C 27,21; H 6,28; Al 30,56; Cl 20,08; N 15,87

Gef. C 28,14; H 6,92; Al 30,96; Cl 19,67; N -

IR: AlH-Valenzschwingungen bei 1875 und 1845 cm^{-1} .

Abb. 43 AlH-Banden von $(\text{AlH}_{1/2}\text{Cl}_{1/2}\text{Net})_8$ und $(\text{AlHNet})_8$

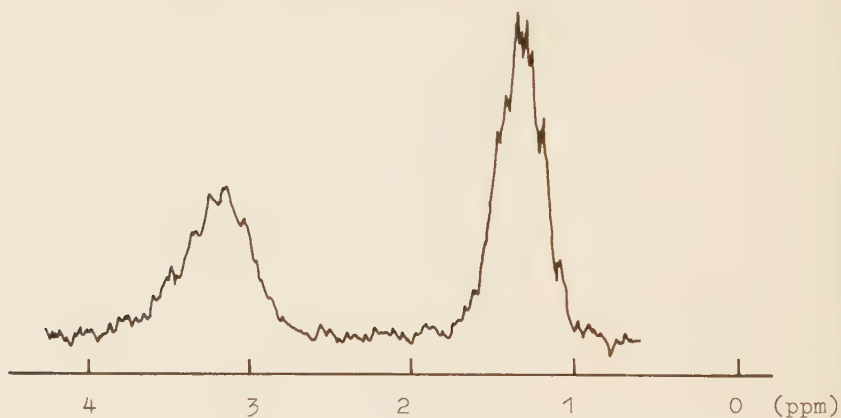


^1H -NMR: siehe Abb. 44

Tripletts im Bereich von 1,18 bis 1,46 ppm.

Maximum der Quartett-Region bei 3,13 ppm.

Abb. 44 ^1H -NMR-Spektrum von $(\text{AlH}_{1/2}\text{Cl}_{1/2}\text{NEt})_8$



Massenspektrum 20 eV, 90°C

m/e	I (%)		Isotopenmuster	Zuordnung
	gef.	ber.		
840	-	1,4	8 Cl	$\text{Cl}_8(\text{AlNEt})_8$
806	2,1	11,4	7 Cl	$\text{Cl}_7\text{H}(\text{AlNEt})_8$
772	7,0	40,0	6 Cl	$\text{Cl}_6\text{H}_2(\text{AlNEt})_8$
738	33,8	80,0	5 Cl	$\text{Cl}_5\text{H}_3(\text{AlNEt})_8$
704	90,1	100,0	4 Cl	$\text{Cl}_4\text{H}_4(\text{AlNEt})_8$
670	100,0	80,0	3 Cl	$\text{Cl}_3\text{H}_5(\text{AlNEt})_8$
636	49,3	40,0	2 Cl	$\text{Cl}_2\text{H}_6(\text{AlNEt})_8$
602	16,2	11,4	1 Cl	$\text{ClH}_7(\text{AlNEt})_8$
568	2,1	1,4	0 Cl	$\text{H}_8(\text{AlNEt})_8$

Die relativen Intensitäten wurden durch planimetrische Messungen der Flächen unter den Signalgruppen bestimmt.

Versuch 39: Darstellung von $[(AlCl_1NEt)_4(AlCl_2NH_2Et)_2]$

1,688 g (2,97 mMol) $(AlHNEt)_8$ wurden in 10,0 ml Toluol in einem Bombenrohr gelöst. Nach dem Einfrieren der Lösung wurden 3,227 g $HgCl_2$ (11,89 mMol) zugegeben. Nach dem Abschmelzen des Bombenrohrs wurde die Mischung 12 h auf $240^{\circ}C$ erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung und dem Absitzen des Unlöslichen und des Hg wurde die überstehende Lösung abpipettiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, und der Rückstand im HV bei $220^{\circ}C$ der Sublimation unterworfen. Das Sublimat wurde aus 5,0 ml Toluol umkristallisiert. Es fielen 0,59 g $[(AlCl_1NEt)_4(AlCl_2NH_2Et)_2]$ an (21,1 %, bez. auf Al).

$C_{12}H_{32}Al_6Cl_8N_6$ (705,94)

Ber. C 20,42; H 4,57; Al 22,93; Cl 40,18; N 11,90

Gef. C 20,68; H 4,77; Al 22,85; Cl 39,70; N 11,81

Molmasse: 702 (massenspektrometrisch)

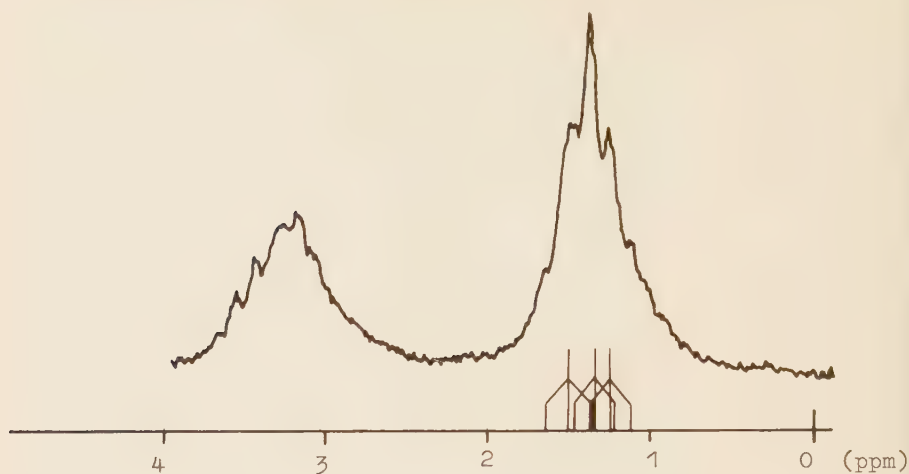
IR (in cm^{-1}): 3200 m, 1470 Sch, 1460 st, 1390 st, 1355 m, 1295 w, 1260 w, 1140 st, 1085 st, 1040 Sch, 1025 st, 1010 st, 950 m, 935 m, 910 Sch, 895 st, 875 st, 865 Sch, 840 st, 825 st, 810 st, 735 st, 710 st, 640 st, 600 w, 585 w, 560 w, 545 w, 485 m, 460 st, 420 w, 370 m, 355 m, 335 w.

δ^1H : siehe Abb. 45

1,24 ppm Triplet	J: 6,5 Hz
1,38 " "	6,5 Hz
1,51 " "	6,5 Hz

Die Lage der Quartetts ist nicht genau festzulegen.

Abb. 45 ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{AlClNEt})_4(\text{AlCl}_2\text{NHet})_2]$



$\delta^{14}\text{N}$: Löslichkeit zu gering

$\delta^{27}\text{Al}$: 105 ppm $\Delta h_{1/2}$: 500 Hz

Massenspektrum: 70 eV, 115°C

m/e	I (%)	Isotopen- muster	Zuordnung	
686	100,0	8 Cl	$(\text{AlClNEt})_4(\text{AlCl}_2\text{NHet})_2$	-H -Me
650	82,5	7 Cl	686	-H -Cl
614	25,4	6 Cl	686	-2H -2Cl
266	15,3	4 Cl	$(\text{Cl}_2\text{AlNHet})_2$	-H -Me
141	23,4	2 Cl	Cl_2AlNHet	
140	30,8	2 Cl	"	-H
58	6,5	0 Cl	C_4H_{10}	
45	26,0	0 Cl		
44	29,1	0 Cl	C_3H_8	
42	23,4	0 Cl		
36	33,0	1 Cl	HCl	
30	31,1			
28	33,6			
27	18,9			

Versuch 40: Reaktivität von $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$ und $(\text{AlHNEt})_8$
gegen Me_2NH

a) $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$: 1,078 g $(\text{AlHNP}^{\text{i}})_6$ (2,11 mMol) wurden in 10 ml Benzol gelöst. Auf die eingefrorene Lösung wurden 12,67 mMol Me_2NH kondensiert. Bei Raumtemperatur erfolgte keine Gasentwicklung. Nach 48 h bei 65°C hatten sich 5,13 mMol H_2 entwickelt (40,5 %). Nach Abziehen der bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile blieb ein zähes Öl zurück, das aus Toluol/Pentan nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Bei 120°C im HV gingen 0,45 g eines Öls über, das sich ebenfalls der Kristallisation widersetzte.

IR: AlH-Banden bei 1825 und 1795 cm^{-1} .

^1H -NMR: Dubletts von 1,08 bis 1,45 ppm ($-\text{CH}\underline{\text{Me}}_2$)

Septetts bei 3,60 ppm ($-\text{CH}\underline{\text{Me}}_2$)

Singulets von 2,70 bis 2,80 ppm ($-\text{N}\underline{\text{Me}}_2$)

Die zur Verfügung stehenden Substanzmengen waren zu gering für weitere Reinigungen.

b) $(\text{AlHNEt})_8$: 0,932 g $(\text{AlHNEt})_8$ (1,64 mMol) wurden in 10 ml Benzol gelöst. Dazu wurden 13,12 mMol Me_2NH kondensiert. Die Reaktion setzte bei 0°C ein und lieferte in 4 h bei Raumtemperatur 8,54 mMol H_2 (65,1 %), im Verlauf von 24 h insgesamt 71,8 %.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren Triplets im Bereich von 1,06 bis 1,53 ppm, und ein breites Signal im Quartett-Bereich zu sehen, das von Singulets bei 2,63 bis 2,82 ppm überlagert wurde.

Der nach Abziehen der bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile verbleibende halbfeste Rückstand konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Er war im HV bei 200°C noch nicht flüchtig.

Versuch 41: Darstellung von $(\text{AlHNMe})_n$

Zu 10,69 mMol $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ in 10 ml Diäthyläther wurden 10,69 mMol MeNH_2 kondensiert. Nach 6 h bei Raumtemperatur hatten sich 18,00 mMol H_2 entwickelt (84,2 %). Ein Niederschlag war ausgefallen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand 30 Minuten auf 220°C Badtemperatur im HV erhitzt. Es wurde jedoch keine Sublimation beobachtet. Das Produkt zeigte keine Graufärbung (Al-Abscheidung).

CH_4AlN (57,03)

Ber. H^- 1,77; Al 47,28

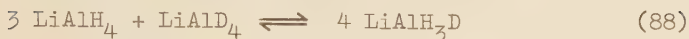
Gef. H^- 1,73; Al 48,13

IR (in cm^{-1}): 1890 Sch, 1835 st, br, 1290 w, 1175 w,
1145 w, 1135 w, 1095 Sch, 1088 m, 1058 m,
1015 w, 958 st, 910 w, 845 w, 815 m,
765 st, 710 st, br, 565 w, 510 w, 315 w.

Versuch 42: H/D-Austauschversuche

a) LiAlH₄/LiAlD₄

Entsprechend den Reaktionsgleichungen



wurden die reinen Komponenten im Molverhältnis 3:1, 1:1 und 1:3 gemischt. Konzentration der Ausgangs-

lösungen: LiAlH₄/Diglyme 0,682 mMol/ml

LiAlD₄/Diglyme 0,562 mMol/ml.

Demzufolge sind die Konzentrationen der Mischungen:

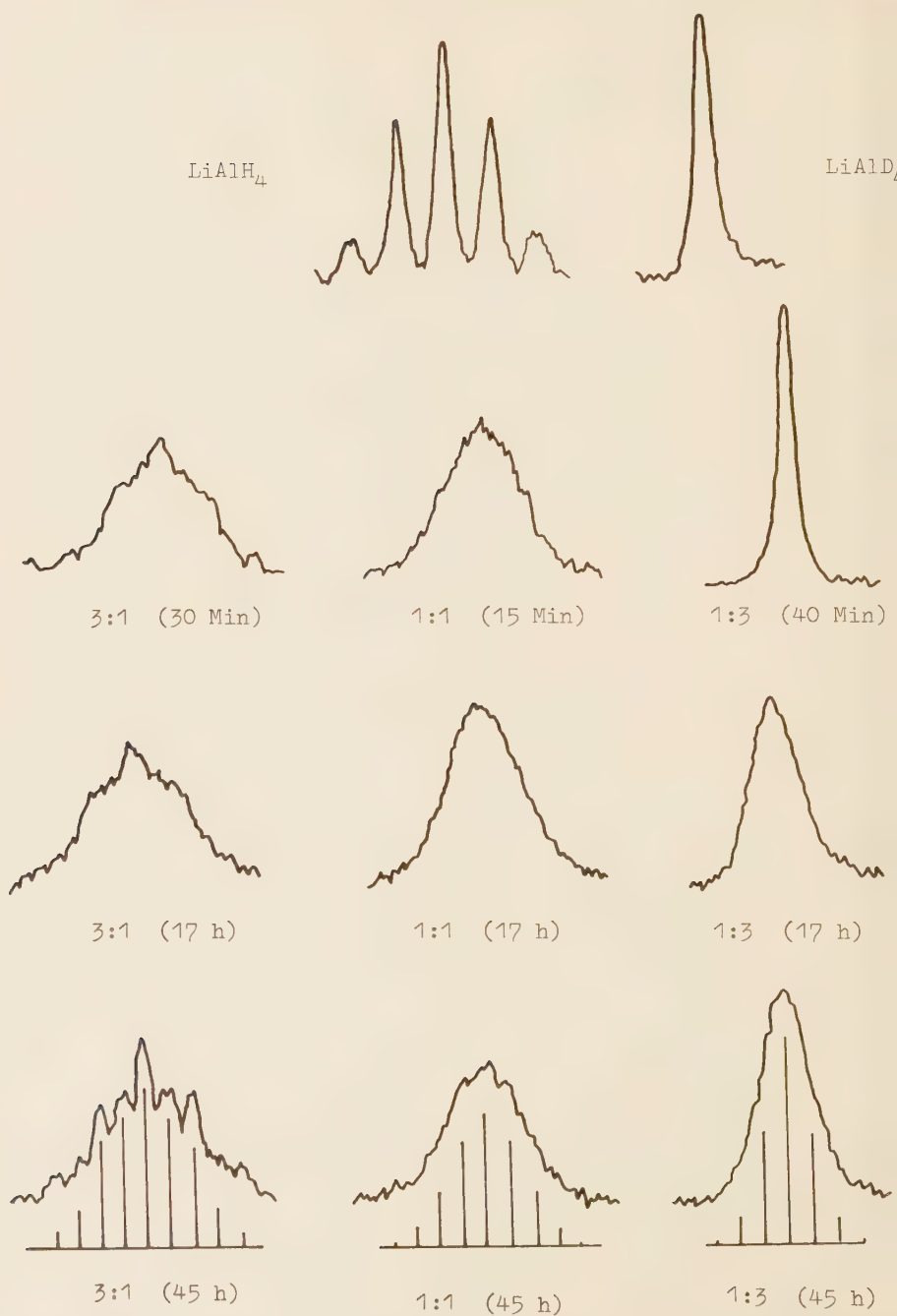
3:1 0,65 mMol/ml

1:1 0,62 mMol/ml

1:3 0,58 mMol/ml.

Die Aufnahme der ersten ²⁷Al-NMR-Spektren erfolgte innerhalb von 50 Minuten nach dem Mischen. Weitere Messungen wurden nach 17- und 45-stündigem Aufbewahren der Mischungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ²⁷Al-NMR-Signale sind in Abb. 46 aufgeführt. Die nach 45 h aufgenommenen Spektren unterschieden sich nicht merklich von den nach 17 h angefertigten. Jedoch konnte nach dieser Zeit die Homogenität des Magnetfelds des Spektrometers nachjustiert werden. Es werden nur die besser aufgelösten Signale gezeigt. Ansonsten blieb die Apparateeinstellung bei der Aufnahme der Spektren konstant.

Abb. 46 ^{27}Al -NMR-Spektren von $\text{LiAlH}_4/\text{LiAlD}_4$ -Mischungen



Tab. 21 Für statistische Verteilung im System $\text{LiAlH}_4/\text{LiAlD}_4$
berechnete relative Signalintensitäten

LiAlH_3D :	8,8	23,5	58,8	81,0	100,0	81,0	58,8	23,5	8,8
LiAlH_2D_2 :	1,4	11,4	40,0	80,0	100,0	80,0	40,0	11,4	1,4
LiAlHD_3 :	0,1	1,4	12,7	54,0	100,0	54,0	12,7	1,4	0,1

Als Maß für die relativen Signalintensitäten können in erster Näherung die relativen Signalhöhen angesehen werden. Diese sind in Abb. 46 mit eingezeichnet.

Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{AlH}}$ für $\text{AlH}_{4-n}\text{D}_n^-$ ($n = 1, 2, 3$) wurde zu 173 Hz angenommen. Wenn auch die Kopplungen nicht mehr aufgelöst sind, so ergibt sich doch eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Signalhöhen.

b) $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 / \text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$

Das Massenspektrum von $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (20 eV, Raumtemperatur) weist folgende relative Peakhöhen im Bereich des Molekülpeaks auf:

m/e:	92	91	90	89	88	87	86
I (%):	0,3	5,2	100,0	7,2	35,2	1,3	5,8

346,2 mg $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (3,89 mmol) wurden mit 583,9 mg $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (6,34 mmol) in 5,0 ml Benzol vereinigt und 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt (Molverhältnis 1:1,63).

Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand massenspektroskopisch untersucht (20 eV, Raumtemperatur).

Bei der Berechnung der relativen Signalintensitäten

der Mischung für eine statistische Verteilung wurden die relativen Peakhöhen für $\text{AlX}_2 \cdot \text{NMe}_3$, $\text{AlX} \cdot \text{NMe}_3$ und $\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ von 100,0 : 35,2 : 5,8 zugrunde gelegt. x)

Tab. 22 Berechnete und gefundene relative Peakhöhen bei $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 / \text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$

m/e:	90	89	88	87	86
I (%) gef.:	77,3	100,0	95,4	48,7	13,5
I (%) ber.:	81,6	100,0	77,1	28,4	12,4

c) $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3 / (\text{AlD}_2\text{NMe}_2)_3$

Die relativen Intensitäten des Massenspektrums von $(\text{AlD}_2\text{NMe}_2)_3$ bei 20 eV und Raumtemperatur sind:

m/e:	225	224	223	222	221	220	219	218
I(%):	0,6	6,1	100,0	5,6	24,0	4,6	4,3	0,7

58,2 mg AlD_2NMe_2 (0,78 mMol) und 42,3 mg AlH_2NMe_2 (0,58 mMol) wurden in 2,0 ml Benzol 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt (Molverhältnis 1,34:1). Nach Entfernen des Benzols wurde der Rückstand massenspektroskopisch untersucht. Bei der Berechnung der relativen Peakhöhen wurden nur m/e = 223 und 221

- x) Es wurde bei der Berechnung angenommen, daß
1. deuterierte und nichtdeuterierte Verbindungen den gleichen Dampfdruck besitzen,
 2. die gleiche Ionisierungswahrscheinlichkeit aufweisen,
 3. die Peakhöhen proportional der Zahl der in der Gasphase vorhandenen Teilchen sind.

bei $(AlD_2NMe_2)_3$ und $m/e = 218$ und 217 bei $(AlH_2NMe_2)_3$ mit einem Verhältnis von 4,17:1 berücksichtigt.

Tab. 23 Gefundene und berechnete relative Signalintensitäten bei $(AlH_2NMe_2)_3/(AlD_2NMe_2)_3$

m/e:	223	222	221	220	219	218	217
I (%) gef.:	17,7	56,8	100,0	88,7	52,6	29,7	8,7
I (%) ber.:	16,7	62,2	100,0	90,1	45,4	14,7	4,1

d) $(AlHNBu^t)_4/(AlDNBu^t)_4$

Im Massenspektrum des $(AlDNBu^t)_4$ (70 eV, Raumtemperatur) werden Peaks bei 386/385 im Verhältnis 1:5,69 gefunden. Dieses Verhältnis wurde auch beim $(AlHNBu^t)_4$ (382/381) beobachtet und daher zur Berechnung der relativen Signalintensitäten der Mischung verwendet.

165,3 mg $(AlHNBu^t)_4$ (0,42 mMol) wurden zusammen mit 78,9 mg $(AlDNBu^t)_4$ (0,19 mMol) in einem Bombenrohr 48 h auf 110°C erhitzt (Molverhältnis 2,23:1).

Tab. 24 Gefundene und berechnete relative Peakhöhen im System $(AlHNBu^t)_4/(AlDNBu^t)_4$

m/e:	386	385	384	383	382	381
I (%) gef.:	0,4	5,5	27,2	73,2	100,0	55,9
I (%) ber.:	0,4	5,3	29,1	77,3	100,0	50,8

e) $[(Me_2NAlCl)_2NMe]_2/[(Me_2NAlBr)_2NMe]_2$

95,9 mg $[(Me_2NAlBr)_2NMe]_2$ (0,15 mMol) und 84,4 mg

$[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ (0,17 mMol) wurden in 1,0 ml Toluol gelöst (Molverhältnis 1:1,20) und 10 h auf 110°C erhitzt. Nach Abziehen des Toluols wurde der Rückstand im Massenspektrometer untersucht. Die Signalf Flächen wurden planimetrisch vermessen.

Tab. 25 Relative Signalintensitäten bei 70 eV und 90°C im System $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2 / [(\text{Me}_2\text{NAlBr})_2\text{NMe}]_2$ (m/e bez. auf ^{35}Cl und ^{79}Br)

m/e:	438	482	526	570	614
I (%) gef.:	60	100	85	50	20
I (%) ber.:	24	80	100	56	12

Die beobachteten Isotopenmuster sind in guter Übereinstimmung mit den errechneten:

m/e = 438 (4 Cl)					
I (%) gef.:	85,5	100,0	50,9	14,8	3,3
I (%) ber.:	75,0	100,0	50,0	11,1	0,9
m/e = 482 (3 Cl, 1 Br)					
I (%) gef.:	50,6	100,0	63,0	17,6	1,9
I (%) ber.:	50,0	100,0	66,7	18,5	1,9
m/e = 526 (2 Cl, 2 Br)					
I (%) gef.:	38,8	100,0	95,9	30,6	3,7
I (%) ber.:	37,5	100,0	91,7	33,3	4,2
m/e = 570 (1 Cl, 3 Br)					
I (%) gef.:	26,7	87,5	100,0	47,8	7,8
J (%) ber.:	18,8	81,3	100,0	43,8	6,3
m/e = 614 (4 Br)					
I (%) gef.:	18,8	69,2	100,0	63,2	15,4
I (%) ber.:	16,7	66,7	100,0	66,7	16,7

Versuch 43: Kinetische Untersuchungen

Die Messungen wurden bei konstantem Volumen durchgeführt. In einen Reaktor, der mit einem Teflon-Rührer ausgestattet war, wurde das Alan eingetragen und gegebenenfalls mit Lösungsmittel versetzt. Die Lösung wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Reaktor evakuiert. Nachdem die entsprechende Menge Me_2NH aufkondensiert worden war, wurde die Mischung auf -80°C aufgetaut und 30 Minuten gerührt. Danach wurde ein CCl_4 -Matschbad (Fp. $-22,5^\circ\text{C}$) untergeschoben. Dieser Moment wurde als τ_0 festgehalten. Nun wurde die Druckzunahme im Hg-Manometerrohr gegen die Zeit aufgetragen, wobei als Korrektur 1,3 Torr für den Dampfdruck des Lösungsmittels Toluol abgezogen wurden. Die Konstanz des CCl_4 -Bades wurde kontrolliert. Nach beendeter Druckzunahme wurde die entstandene H_2 -Menge bestimmt. Aus ihr, dem bekannten Volumen des Reaktors und einer Volumenkorrektur von 3,36 cm Manometerrohr/cm³ wurde nach folgender Formel die mittlere Temperatur T_m errechnet:

$$T_m = \frac{P \cdot (V_R + P/33,6)}{n_g \cdot R} \quad (\text{VII})$$

V_R = Reaktorvolumen (cm³)

P = Druck (mm Hg)

n_g = Gesamtmolzahl des entwickelten H_2 (mMol)

R = Gaskonstante (62,4 cm³ Torr/mMol $\cdot$ °K)

Mit ihrer Hilfe wurde die Menge $n_{\tau} \text{ H}_2$ (mMol) bei der Zeit τ errechnet. $\log(n-n_{\tau})$ wurde gegen τ aufgetragen (Prüfung auf Anwendbarkeit des Gesetzes der Reaktion 1. Ordnung).

a) $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ /Toluol mit Me_2NH :

20,0 ml $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ /Toluol (12,104 mMol)

12,104 mMol Me_2NH

V_R : 478,5 cm^3

T_m : 266,1°K

Abb. 30: P gegen τ

Abb. 34: $\log(n-n_{\tau})$ gegen τ

b) $\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /Toluol mit Me_2NH :

294,6 mg $\text{AlH}_3 \cdot 0,77 \text{ OEt}_2$ (3,392 mMol) in 25,0 ml Toluol

3,392 mMol Me_2NH

V_R : 308,8 cm^3

T_m : 276,0°K

Abb. 31: P gegen τ

Abb. 35: $\log(n-n_{\tau})$ gegen τ

$K = -3,010 \text{ min}^{-1}$

c) $\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /Toluol mit Me_2NH :

307,1 mg $\text{AlH}_3 \cdot 0,77 \text{ OEt}_2$ (3,536 mMol) in 45,0 ml Toluol

3,536 mMol Me_2NH

V_R : 288,8 cm^3

T_m : 278,6°K

Abb. 32: P gegen τ

Abb. 36: $\log(n-n_\tau)$ gegen τ

$$K = -1,949 \text{ min}^{-1}$$

d) $\text{AlH}_3 \cdot \text{OEt}_2$ /Toluol mit Me_2NH nach Zusatz von Glaswolle:

290,4 mg $\text{AlH}_3 \cdot 0,77 \text{ OEt}_2$ (3,344 mMol) in 45,0 ml Toluol

2,4 g Glaswolle

3,344 mMol Me_2NH

V_R : 287,8 cm^3

T_m : 269,6°K

Abb. 33: P gegen τ

Abb. 37: $\log(n-n_\tau)$ gegen τ

$$K = -1,636 \text{ min}^{-1}$$

4. Anhang

Massenspektrum von $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (70 eV, Raumtemperatur)

m/e	I(%)	Zuordnung
492	31,1	$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3\text{-Me}$
403	13,0	" -2Me -5MeH
387	4,2	" -2Me -6MeH
371	1,7	" -2Me -7MeH
347	21,2	" -N(SiMe ₃) ₂
331	37,9	" " -MeH
315	3,2	" " -2MeH
299	2,4	" " -3MeH
283	1,1	" " -4MeH
275	45,8	$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{-SiMe}_3$
259	9,6	" " -MeH
243	3,2	" " -2MeH
227	1,7	" " -3MeH
202	100,0	$\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\text{-2SiMe}_3$
186	6,5	" -1MeH
170	4,2	" -2MeH
146	28,8	$\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ -Me
130	50,3	" -2Me
114	3,1	" -3Me
99	4,0	" -4Me
73	38,4	SiMe_3
45	4,0	

Metastabile Peaks

Signal (gef./ber.)	Übergang	Signal (gef./ber.)	Übergang
477/477,4	$507^+ \rightarrow 492^+ + 15$	218/217,9	$347^+ \rightarrow 275^+ + 72$
237/237,5	$507^+ \rightarrow 347^+ + 160$	244/243,9	$275^+ \rightarrow 259^+ + 16$
372/371,6	$403^+ \rightarrow 387^+ + 16$	228/228,0	$259^+ \rightarrow 243^+ + 16$
356/355,7	$387^+ \rightarrow 371^+ + 16$	212/212,0	$243^+ \rightarrow 227^+ + 16$
316/315,7	$347^+ \rightarrow 331^+ + 16$	147/148,4	$275^+ \rightarrow 202^+ + 73$
300/299,8	$331^+ \rightarrow 315^+ + 16$	171/171,3	$202^+ \rightarrow 186^+ + 16$
284/283,8	$315^+ \rightarrow 299^+ + 16$	131/130,6	$161^+ \rightarrow 145^+ + 16$
268/267,9	$299^+ \rightarrow 283^+ + 16$		

Massenspektrum von $\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_3$ (20 eV, Raumtemperatur)

m/e	I (%)	Zuordnung
327	11,0	$\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_3$
226	29,9	$\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_2\text{-H}$
211	18,1	$\text{Al}(\text{NPr}^i_2)(\text{NPr}^i\text{CHMe})$
183	6,9	$\text{Al}(\text{NPr}^i_2)(\text{NCMe}_2)$
101	23,4	HNPr^i_2
100	14,5	
86	100,0	$\text{HNPr}^i(\text{CHMe})$
84	8,4	
56	22,7	NCMe_2
45	12,7	
44	67,3	
43	10,3	
42	18,3	CMe_2

Metastabile Peaks

Signal	Übergang
(gef./ber.)	
197/197,0	$226^+ \rightarrow 211^+ + 15$
156/156,2	$327^+ \rightarrow 226^+ + 101$

IR-Spektrum von $\text{Al}(\text{NPr}^i_2)_3$

2955 st, 2920 m, 2860 m, 1460 m, 1490 Sch, 1386 m,
 1359 st, 1316 m, 1200 Sch, 1190 st, 1168 st, 1148 st,
 1130 Sch, 1121 st, 1115 Sch, 1098 w, 1002 st, 970 st,
 926 w, 920 w, 865 m, 830 m, 639 Sch, 635 m, 548 m,
 540 m, 514 m, 472 w, 400 m, 344 w, 261 w.

Massenspektrum von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (70 eV, Raumtemperatur)

m/e	I (%)	Zuordnung
88	15,9	$\text{AlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$
87	5,1	$\text{AlH} \cdot \text{NMe}_3$
86	1,2	$\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$
59	63,4	NMe_3
58	100,0	" -H
57	10,4	" -2 H
44	6,7	" - Me
43	13,4	" -H -Me
42	51,8	" -2 H -Me
41	8,5	
40	5,5	
30	30,5	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
29	7,3	
28	11,6	
27	4,3	Al, HCN

Massenspektrum von $\text{AlD}_3 \cdot \text{NMe}_3$ (70 eV, Raumtemperatur)

m/e	I (%)	Zuordnung
90	15,9	$\text{AlD}_2 \cdot \text{NMe}_3$
88	4,6	$\text{AlD} \cdot \text{NMe}_3$
86	1,3	$\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$
59	91,4	NMe_3
58	100,0	" -H
57	51,0	" -2 H
44	31,8	" -Me
43	53,0	" -H -Me
42	76,8	" -2 H -Me
41	39,1	
40	31,8	
30	68,2	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$
29	36,4	
28	45,7	
27	26,5	Al, HCN

5. Zusammenfassung

1. Die Symmetrie des Alanat-Ions AlH_4^- wird weitgehend durch das Medium bestimmt, in dem es sich befindet. Lösungsmittel, die das Kation gut zu solvatisieren vermögen, erlauben die Beobachtung eines nahezu ungestörten $\text{T}_d\text{-AlH}_4^-$. Dies ist in besonderem Maße bei Diglyme der Fall. Die ^{27}Al -NMR-Spektren in schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln lassen auf Ionenpaare, lösungsmittelgetrennte Ionenpaare, sowie Assoziation unter Beteiligung des Kations schließen. Bei den substituierten Alanaten $\text{AlH}_{4-n}\text{X}_n^-$ können nach ^{27}Al -NMR-Untersuchungen nur die Verbindungen AlX_4^- und AlHX_3^- mit $\text{X} = \text{Me}, \text{NMe}_2, \text{OMe}, \text{SMe}, \text{Cl}, \text{Br}$ als definierte Verbindungen angesehen werden. Die Substitutionsstufen mit $n = 1$ und 2 disproportionieren mehr oder weniger stark. Die Kopplungskonstanten $^1\text{J}_{\text{AlH}}$ für AlHX_3^- -Verbindungen lassen sich gut mit $^1\text{J}_{\text{SiH}}$ bzw. $^1\text{J}_{\text{PH}}$ entsprechender Silizium- und Phosphorverbindungen korrelieren, sodaß auch bei den AlH -Kopplungen der FERMI-Kontakt-Term als vorherrschend betrachtet werden kann.
2. Der Lösungszustand von AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Äthern hängt nach ^{27}Al -NMR-Untersuchungen stark von der Struktur des Äthers ab. Monofunktionelle, nicht-cyclische Äther liefern 1:1-Addukte, THF dagegen 1:2-Addukte. Die Spektren in sterisch anspruchsvolleren cyclischen Äthern lassen sich am besten durch Annahme eines 1:1- 1:2-Addukt-Gleichgewichts interpretieren. Polyäther führen zur Dissoziation

in AlCl_4^- und sechsfach koordinierte Kationen. Diese Deutung der ^{27}Al -NMR-Spektren wird durch Leitfähigkeitsmessungen unterstützt.

3. Die $\delta^{27}\text{Al}$ -Werte für die Verbindungsreihen AlX_4^- , $\text{AlX}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$, $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ (X = Me, H, Cl, Br, J) stimmen befriedigend mit den nach der Methode der paarweise additiven Parameter berechneten chemischen Verschiebungen überein. Bei der Berechnung wurden nur die direkt an das Al-Atom gebundenen Atome berücksichtigt. Auffallende Abweichungen bei $[\text{AlX}(\text{NMe}_2)_2]_n$ deuten auf eine teilweise Disproportionierung dieser Verbindungen zu $(\text{AlX}_2\text{NMe}_2)_n$ und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ hin, die auch mit anderen Methoden (^1H -NMR, IR) nachweisbar ist. Disproportionierung wird auch bei den Verbindungen des Typs $(\text{AlHXNRR}')_n$ beobachtet (X = Cl, Br, J bei R = R' = Me; X = Cl bei R = H, R' = Bu^t).
4. Die chemischen Verschiebungen $\delta^{27}\text{Al}$ und $\delta^{14}\text{N}$ monomerer Tris(amino)-alane lassen sich im Sinne einer π -Wechselwirkung zwischen Al und N deuten.
5. Die Umsetzung von AlH_3 mit primären Aminen (R = Et, Pr^i , Bu^t) führt zu wohldefinierten, oligomeren Iminoalanen $(\text{AlHNR})_n$, deren Polyederstrukturen aus spektroskopischen Daten ermittelt wurden. Sie sind aus vier- und sechsgliedrigen AlN-Ringen aufgebaut. n ist für R = Bu^t gleich 4, für Pr^i 6 und für Et gleich 8. Im Falle von R = Bu^t konnten die Iminoalan-

Vorstufen $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ und $\text{Al}_3\text{H}_3(\text{NBu}^t)_2(\text{NHBu}^t)_2$ isoliert und charakterisiert werden. Im Fall von $\text{R} = \text{Et}$ gelang dies durch Isolation des $[(\text{AlHNET})_6(\text{AlH}_2\text{NHEt})_2]$.

Umsetzung von Dimethylaminoalan mit MeNH_2 im Molverhältnis 2:1 liefert $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ mit "Adamantan-Struktur"; im Molverhältnis 1:1 erhält man hingegen das heptamere Dimethylamino-methyliminoalan $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_7$. Spektroskopischen Daten zufolge ist seine "Käfig"-Struktur analog zu der des in der Literatur beschriebenen $(\text{MeAlNMe})_7$. Die Umsetzung von $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ mit Bu^tNH_2 im Molverhältnis 1:1 führt nicht zum $(\text{AlHNMe}_2\text{NHBu}^t)_2$, sondern zu den höher symmetrischen Produkten $(\text{AlH}_2\text{NHBu}^t)_2$ und $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$. Letztere Verbindung wurde ebenfalls erstmalig dargestellt.

Die Reaktion von Bis(dimethylamino)-alan mit primären Aminen ist ebenfalls von der Größe des Rests R abhängig. Die 1:1-Umsetzung mit Bu^tNH_2 bleibt auf der Stufe des Aminoalans $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_2\text{NHBu}^t]_2$ stehen. Dagegen reagiert MeNH_2 im Molverhältnis 2:1 unter Disproportionierung zu $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ und $(\text{Me}_2\text{NAlNMe})_n$ weiter.

6. Die "Hydridkäfige" $(\text{AlHNR})_n$ und $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$ sind gegenüber nucleophilen Angriffen auf die Al-Atome nicht stabil. Dimethylamin baut ihr AlN-Gerüst zu einfacheren, z. T. noch nicht identifizierten Produkten ab.

7. Die elektrophile Halogenierung der "Hydridkäfige" mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zu "Halogenkäfigen" verläuft glatt nur bei $(\text{AlHNBu}^t)_4$ und $[(\text{Me}_2\text{NAlH})_2\text{NMe}]_2$. Bei der partiellen Chlorierung von $(\text{AlHNEt})_8$ mit HgCl_2 ließ sich eine Regiospezifität feststellen; es werden bevorzugt die Hydridwasserstoffe der "Gürtelregion" des Moleküls gegen Cl substituiert.

In Konkurrenz tritt ein Abbau der Iminoalane durch HX ein, das sich offenbar aus der sehr instabilen Zwischenstufe HHgX bildet. HX kann dann sowohl substituierend unter H_2 -Entwicklung, als auch an AlN-Bindungen addierend angreifen. Halogeniminoalane sind jedoch zugänglich über

- a) die Reaktion von AlH_2X mit primären Aminen
- b) Reaktion primärer Amine mit $(\text{AlHXNMe}_2)_n$.

8. AlH_4^- , $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$, $(\text{AlH}_2\text{NMe}_2)_3$ tauschen die Hydridwasserstoffe schon unter sehr milden Bedingungen aus. Dieser Prozeß läuft beim AlH_4^- relativ langsam ab. H/D- bzw. Cl/Br-Austausch bei erhöhten Temperaturen wird auch beim $(\text{AlHNBu}^t)_4$ und $[(\text{Me}_2\text{NAlCl})_2\text{NMe}]_2$ beobachtet. Wegen dieser Austauschreaktionen muß die Frage nach dem inter- oder intramolekularen Mechanismus des AlN-Aufbaus aus der Adduktstufe heraus weiter offen bleiben.

Kinetischen Messungen zufolge wird die H_2 -Abspaltung aus $\text{AlH}_3 \cdot \text{NHMe}_2$ im wesentlichen durch eine Reaktion 1. Ordnung beschrieben. Die Daten der Reaktion von $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ mit Me_2NH deuten auf eine Basenkatalyse hin.

6. Literaturverzeichnis

- 1) E. WIBERG, M. SCHMIDT, R. USON
Z. anorg. allg. Chem. 272, 221 (1953)
- 2) J. K. RUFF
J. Amer. Chem. Soc. 83, 2835 (1961)
- 3) E. WIBERG, A. MAY
Z. Naturforschg. 10b, 232 (1955)
- 4) T. R. R. Mc DONALD, W. S. Mc DONALD
Proc. Chem. Soc. 382 (1963)
- 5) T. R. R. Mc DONALD, W. S. Mc DONALD
Acta Cryst. (B) 28, 1619 (1972)
- 6) H. NÖTH, P. KONRAD
Chem. Ber. 101, 3423 (1968)
- 7) U. THEWALD, I. KAWADA
Chem. Ber. 103, 2754 (1970)
- 8) S. CESCA, M. SANTOSLASI, W. MARCONI, N. PALLADINO
Ann. Chim. (Roma) 55, 704 (1965)
- 9) H. C. BROWN, R. F. Mc FARLIN
J. Amer. Chem. Soc. 78, 252 (1956)
- 10) G. E. COATES, M. L. H. GREEN, K. WADE
Organometallic Compounds, Vol. 1, 311 (1967)
- 11) T. MOLE, in E. I. BECKER, M. TSUTSUI
Organometallic Reactions, Vol. 1, 1 (1970)
- 12) R. E. CONNICK, R. E. POULSON
J. Amer. Chem. Soc. 79, 5153 (1957)
- 13) D. E. O'REILLY
J. Chem. Phys. 32, 1007 (1960)
- 14) E. N. DICARLO, H. E. SWIFT
J. Phys. Chem. 68, 551 (1964)
- 15) D. E. O'REILLY, C. P. POOLE, R. F. BELT, H. SCOTT
J. Polym. Sc. A 2, 3257 (1964)
- 16) H. E. SWIFT, C. P. POOLE, J. F. ITZEL
J. Phys. Chem. 68, 2509 (1964)

- 17) C. P. POOLE, H. E. SWIFT, J. F. ITZEL
J. Chem. Phys. 42, 2576 (1965)
- 18) W. G. MOVIUS, N. A. MATWIYOFF
Inorg. Chem. 6, 847 (1967)
- 19) D. C. KLEINSCHMIDT
Ph. D. Thesis, Indiana University,
Bloomington, USA (1967)
- 20) L. D. SUPRAN, N. SHEPPARD
Chem. Comm. 609, 832 (1967)
- 21) L. PETRAKIS, H. E. SWIFT
J. Phys. Chem. 72, 546 (1968)
- 22) W. H. N. VRIESEN, F. JELLINEK
Chem. Phys. Lett. 1, 284 (1967)
- 23) P. C. LAUTERBUR, R. C. HOPKINS, R. W. KING,
O. V. ZIEBARTH, C. W. HEITSCH
Inorg. Chem. 7, 1025 (1968)
- 24) J. F. HON
Mol. Phys. 15, 57 (1968)
- 25) B. W. EPPERLEIN, O. LUTZ
Z. Naturforsch. 23a, 1413 (1968)
- 26) R. G. KIDD, D. R. TRUAX
J. Amer. Chem. Soc. 90, 6867 (1968)
- 27) J. W. AKITT, N. N. GREENWOOD, G. D. LESTER
J. Chem. Soc. A 803 (1969)
- 28) R. G. KIDD, D. R. TRUAX
Can. Spectrosc. 14, 4 (1969)
- 29) E. R. MALINOWSKI
J. Amer. Chem. Soc. 91, 4701 (1969)
- 30) H. HARAGUCHI, S. FUJIWARA
J. Phys. Chem. 73, 3467 (1969)
- 31) J. W. AKITT, N. N. GREENWOOD, G. D. LESTER
Chem. Comm. 941, 988 (1969)

- 32) R. J. MOOLENAR, J. C. EVANS, L. D. Mc KEEVER
J. Phys. Chem. 74, 3629 (1970)
- 33) L. PETRAKIS, F. E. DICKSON
Appl. Spectrosc. Rev. 4, 1 (1970)
- 34) H. HARAGUCHI
Kagaku No Ryoiki 24, 27 (1970)
- 35) H. HARAGUCHI
Kagaku No Ryoiki 24, 52 (1970)
- 36) W. H. N. VRIESEN, F. JELLINEK
Rec. Trav. Chim. 89, 1306 (1970)
- 37) H. OHTAKI
Bull. Chem. Soc. Japan 43, 2463 (1970)
- 38) N. A. MATWIYOFF, W. E. WAGEMAN
Inorg. Chem. 9, 1031 (1970)
- 39) D. E. H. JONES
J. Chem. Soc., DALTON Trans. 567 (1972)
- 40) J. W. AKITT, N. N. GREENWOOD, B. C. KHANDELWAL,
G. D. LESTER
J. Chem. Soc., DALTON Trans. 604 (1972)
- 41) J. W. AKITT, N. N. GREENWOOD, B. C. KHANDELWAL
J. Chem. Soc., DALTON Trans. 1226 (1972)
- 42) S. I. VINOGRADOVA, V. M. DENISOV, A. I. KOL'TSOV
Zh. Obshch. Khim. 42, 1031 (1972)
- 43) J. W. AKITT, in E. F. MOONEY
Annual Reports on NMR Spectroscopy,
Vol. 5 A, 465 (1972)
- 44) A. D. TOY, T. D. SMITH, J. R. PILBROW
Aust. J. Chem. 26, 1889 (1973)
- 45) D. CANET, J. J. DELPUECH, M. R. KHADDAR, P. RUBINI
J. Magn. Res. 2, 329 (1973)
- 46) G. SCHMIDT-SUDHOFF
Dissertation, Universität München (1973)

- 47) P. WOLFGARDT
Diplomarbeit, Universität München (1973)
- 48) J. J. DELPUECH, M. R. KHADDAR, A. PEGUY, P. RUBINI
Chem. Comm. 154 (1974)
- 49) J. W. AKITT, R. H. DUNCAN
J. Magn. Res. 15, 162 (1974)
- 50) D. GUDLIN, H. SCHNEIDER
J. Magn. Res. 16, 362 (1974)
- 51) E. R. ANDREW, W. S. HINSHAW, R. S. TIFFEN
J. Magn. Res. 15, 191 (1974)
- 52) L. V. TITOV, E. R. EREMIN, L. N. EROFEEV
Fiz. Mat. Metody Koord. Khim., Tezisy Dokl.,
Vses. Soveshch. 5, 101 (1974)
- 53) L. MAIYS, V. A. SHCHERBAKOV
Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser. 751 (1974)
- 54) G. N. BOIKO, Yu. I. MALOV, K. N. SEMENENKO,
S. P. SHILKIN
Zh. Neorg. Khim. 19, 810 (1974)
- 55) G. N. BOIKO, V. N. FOKIN, Yu. I. MALOV,
K. N. SEMENENKO
Zh. Neorg. Khim. 19, 3006 (1974)
- 56) L. V. TITOV, E. R. EREMIN, L. N. EROFEEV,
V. Ya. ROSOLOVSKII
Izvest. Akad. Nauk SSSR 7 (1974)
- 57) L. V. TITOV, L. A. GAVRILOVA, L. N. EROFEEV,
V. Ya. ROSOLOVSKII
Izvest. Akad. Nauk SSSR 10 (1974)
- 58) V. P. TARASOV, S. I. BAKUM
J. Magn. Res. 18, 64 (1975)
- 59) N. F. RAMSEY
Phys. Rev. 78, 699 (1950)
- 60) W. E. LAMB
Phys. Rev. 60, 817 (1941)

- 61) J. A. POPLÉ
Discuss. FARADAY Soc. 34, 7 (1963)
- 62) T. VLADIMIROFF, E. R. MALINOWSKI
J. Chem. Phys. 46, 1830 (1967)
- 63) N. SKLAR, B. POST
Inorg. Chem. 6, 669 (1967)
- 64) L. D'OR, J. FUGER
Bull. Soc. Roy. Sci. Liege 25, 14 (1956)
- 65) H. NÖTH
Angew. Chem. 73, 371 (1961)
- 66) E. C. ASHBY, F. R. DOBBS, H. P. HOPKINS
J. Amer. Chem. Soc. 95, 2823 (1973)
- 67) K. MÖDRITZER
Diss. Univ. München (1954)
- 68) H. C. BROWN, C. J. SHOAF
J. Amer. Chem. Soc. 86, 1079 (1964)
- 69) H. ABDEL KADER
Chem. Ber. 103, 1225 (1970)
- 70) R. G. BEACH, E. C. ASHBY
Inorg. Chem. 10, 1888 (1971)
- 71) F. M. PETERS
Can. J. Chem. 42, 1755 (1964)
- 72) E. C. ASHBY, J. PRATHER
J. Amer. Chem. Soc. 88, 729 (1966)
- 73) D. L. SCHMIDT, E. E. FLAGG
Inorg. Chem. 6, 1262 (1967)
- 74) U. NIEMANN, H. C. MARSMANN
Z. Naturforschg. 30b, 202 (1975)
- 75) G. ENGELHARDT, R. RADEGLIA, H. JANCKE,
E. LIPPMAA, M. MÄGI
Org. Magn. Res. 5, 561 (1973)
- 76) R. LÖWER, M. VONGEHR, H. C. MARSMANN
Chemiker-Ztg. 99, 33 (1975)

- 77) R. K. HARRIS, B. J. KIMBER
J. Magn. Res. 17, 174 (1975)
- 78) N. F. RAMSEY
Phys. Rev. 91, 303 (1953)
- 79) W. M. LITCHMAN, D. M. GRANT
J. Amer. Chem. Soc. 90, 1400 (1968)
- 80) N. MULLER, P. I. ROSE
J. Amer. Chem. Soc. 84, 3973 (1962)
- 81) H. CAMPBELL-FERGUSON, E. EBSWORTH,
A. Mc DIARMID, T. YOSHIOKA
J. Phys. Chem. 71, 723 (1967)
- 82) K. SCHUMANN
Dissertation, Universität München (1972)
- 83) J. A. A. KETELAAR, C. H. Mc GILAVRY, P. A. RENES
Rec. Trav. Chim. 66, 501 (1947)
- 84) W. FISCHER, O. RALPHS
Z. anorg. Chem. 205, 13 (1932)
- 85) S. J. LLOYD
J. Phys. Chem. 22, 302 (1918)
- 86) W. NESPITAL
Z. phys. Chem. B16, 166 (1932)
- 87) D. E. H. JONES, J. L. WOOD
J. Chem. Soc. (A) 3132 (1971)
- 88) A. E. FINHOLT, A. C. BOND, H. I. SCHLESINGER
J. Amer. Chem Soc. 69, 1199 (1947)
- 89) W. GÖSELE
Dissertation, Universität München (1954)
- 90) R. K. SKILLERN, H. C. KELLY
Inorg. Chem. 13, 2802 (1974)
- 91) R. M. FUOSS, C. A. KRAUS
J. Amer. Chem. Soc. 55, 21, 2387 (1933)
- 92) G. G. EVANS, T. R. P. GIBB, J. K. KENNEDY, F. P. DEL GRECO
J. Amer. Chem. Soc. 76, 4861 (1954)

- 93) U. WANNAGAT, H. NIEDERPRÜM
Chem. Ber. 94, 1540 (1961)
- 94) B. WRACKMEYER
Dissertation, Universität München (1973)
- 95) J. PUMP, E. G. ROCHOW, U. WANNAGAT
Angew. Chem. 75, 374 (1963)
- 96) H. NÖTH, B. WRACKMEYER
Chem. Ber. 107, 3070 (1974)
- 97) G. M. SHELDRIK, W. S. SHELDRIK
J. Chem. Soc. (A) 2279 (1969)
- 98) A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, W. S. SHELDRIK,
B. BEAGLEY
Chem. Comm. 909 (1968)
- 99) F. B. CLIPPARD, L. S. BARTELL
Inorg. Chem. 9, 2439 (1970)
- 100) A. MELLER
Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967)
- 101) J. KRONER, D. NÖLLE, H. NÖTH
Z. Naturforschg. 28b, 416 (1973)
- 102) J. K. RUFF, M. F. HAWTHORNE
J. Amer. Chem. Soc. 82, 2141 (1960)
- 103) J. K. RUFF
J. Amer. Chem. Soc. 83, 1798 (1961)
- 104) F. M. PETERS, B. BARTOCHA, J. A. BILBO
Can. J. Chem. 41, 1051 (1963)
- 105) P. KONRAD
Dissertation, Universität Marburg (1968)
- 106) T. MOLE
Chem. and Ind. 281 (1964)
- 107) R. A. KOVAR, E. C. ASHBY
Inorg. Chem. 10, 893 (1971)
- 108) J. GEISLER
Diplomarbeit, Universität Marburg (1967)

- 109) J. K. RUFF, in C. B. COLBURN
Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry,
Vol. 1, 470 (1966)
- 110) K. N. SEMENENKO, E. B. LUBKOVSKII, A. L. DOROSINSKII
Zh. Strukt. Khim. 13, 743 (1972)
- 111) H. HESS
Z. Kristallogr. 118, 361 (1963)
- 112) G. W. FRASER, N. N. GREENWOOD, B. P. STRAUGHAN
J. Chem. Soc. (London) 3742 (1963)
- 113) O. T. BEACHLEY, G. E. COATES, G. KOHNSTAM
J. Chem. Soc. (London) 3248 (1965)
- 114) R. EHRLICH
Inorg. Chem. 9, 146 (1970)
- 115) J. P. OLIVER, C. A. WILKIE
J. Amer. Chem. Soc. 89, 163 (1967)
- 116) D. Y. YEE, R. EHRLICH
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2681 (1965)
- 117) E. WIBERG, A. MAY
Z. Naturforschg. 10b, 234 (1955)
- 118) J. K. RUFF, M. F. HAWTHORNE
J. Amer. Chem. Soc. 83, 535 (1961)
- 119) R. EHRLICH, B. M. LICHSTEIN, D. D. PERRY
Inorg. Chem. 2, 650 (1963)
- 120) S. CUCINELLA, A. MAZZEI, W. MARCONI
Inorg. Chim. Acta Rev. 51 (1970)
- 121) H. M. M. SHEARER, C. B. SPENCER
Chem. Comm. 194 (1966)
- 122) G. E. COATES, D. RIDLEY
Chem. Comm. 560 (1966)
- 123) G. W. ADAMSON, H. M. M. SHEARER, C. B. SPENCER
Acta Cryst. (A) 135, 21 (1966)
- 124) G. E. COATES, A. LANDER
J. Chem. Soc. (A) 264 (1966)

- 125) S. CUCINELLA, T. SALVATORI, C. BUSETTO,
G. PEREGO, A. MAZZEI
J. Organomet. Chem. 78, 185 (1974)
- 126) M. CESARI, G. PEREGO, G. DEL PIERO,
S. CUCINELLA, E. CERNIA
J. Organomet. Chem. 78, 203 (1974)
- 127) J. D. SMITH
Anorganisch-chemisches Kolloquium, 25. 7. 1974,
Universität München
- 128) H. NÖTH, E. WIBERG
Fortschr. chem. Forschg. 8, 321 (1967)
- 129) G. PEREGO, G. DEL PIERO, M. CESARI,
A. ZAZZETTA, G. DOZZI
J. Organomet. Chem. 87, 53 (1975)
- 130) M. WITANOWSKI, H. JANUSZEWSKI
Can. J. Chem. 47, 1321 (1969)
- 131) H. EGGERT, C. DERJASSI
J. Amer. Chem. Soc. 95, 3710 (1973)
- 132) P. B. HITCHCOCK, G. M. Mc LAUGHLIN
J. D. SMITH, K. M. THOMAS
Chem. Comm. 934 (1973)
- 133) J. D. SMITH
Persönliche Mitteilung
- 134) J. K. GILBERT, J. D. SMITH
J. Chem. Soc. (A) 233 (1968)
- 135) R. EHRLICH, A. R. YOUNG II
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 53 (1968)
- 136) H. VAHRENKAMP
Dissertation, Universität München (1967)
- 137) E. WIBERG, in G. BÄHR
F. I. A. T. Review of German Science, 1939-1945,
Inorganic Chemistry, Part II, S. 159

- 138) K. J. ALFORD, K. GOSLING, J. D. SMITH
J. Chem. Soc. (DALTON) 2203 (1972)
- 139) D. G. HENDRICKER, C. W. HEITSCH
J. Phys. Chem. 71, 2683 (1967)
- 140) K. GOSLING, R. E. BOWEN
J. Chem. Soc. (DALTON) 1961 (1974)
- 141) F. G. A. STONE
Chem. Rev. 58, 101 (1958)
- 142) G. M. M. Mc LAUGHLIN, G. A. SIM, J. D. SMITH
J. Chem. Soc. (DALTON) 2197 (1970)
- 143) J. L. ATWOOD, G. D. STUCKY
J. Amer. Chem. Soc. 92, 285 (1970)
- 144) H. M. M. SHEARER, R. SNAITH, J. D. SOWERBY, K. WADE
J. Chem. Soc. (D) 1275 (1971)
- 145) W. S. Mc DONALD
Acta Cryst. (B) 25, 1385 (1969)
- 146) J. L. ATWOOD, W. R. NEWBERRY III
J. Organomet. Chem. 42, C77 (1972)
- 147) G. FRITZ, J. GROBE, D. KUMMER
Advanc. Inorg. Chem. Radiochem. 7, 349 (1965)
- 148) H. BÜRGER, J. CICHON, U. GOETZE,
U. WANNAGAT, H. J. WISMAR
J. Organomet. Chem. 33, 1 (1971)
- 149) J. GOUBEAU
Angew. Chem. 78, 565 (1966)
- 150) O. GROOPEN, A. HAALAND
Acta Chem Scand. 27, 521 (1973)
- 151) V. R. MAGNUSON, G. D. STUCKY
J. Amer. Chem. Soc. 91, 2544 (1969)
- 152) M. PELISSIER, J. F. LABARRE
J. Chim. Phys. 71, 702 (1971)
- 153) Komplexometrische Bestimmungen mit Titriplex
(E. MERCK AG, Darmstadt)

- 154) S. HASHMAN, C. A. BROWN
Inorg. Synth. 5, 56 (1957)
- 155) R. C. OSTHOFF, S. W. KANTOR
Inorg. Synth. 5, 55 (1957)
- 156) H. GILMAN, R. E. BROWN
J. Amer. Chem. Soc. 64, 316 (1942)
- 157) D. PASTO, R. SNYDER
J. Org. Chem. 30, 1634 (1965)
- 158) H. LEHMKUHL, O. OLBRYSCH, H. NEHL
Ann. Chem. 8 , 708 (1973)



Lebenslauf

Peter Wolfigardt

Geboren:	12. Oktober 1946 in München
Eltern:	Erich Wolfigardt, Betriebswirt Marta Wolfigardt, geb. Wiedemuth
Ausbildung:	1953 - 1957 Volksschule in München 1957 - 1966 Maximilians-Gymnasium in München 1966 - 1973 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München Okt. 1968 Diplom-Vorprüfung Dez. 1971 Diplom - Hauptprüfung Jan. 1972 Anfertigung der Diplom- und bis Doktorarbeit im Institut für 1975 Anorganische Chemie der Universität München unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth

